

ВІДДІЛЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН ІНСТИТУТУ
ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ ІМ. Л.М. ЛИТВИНЕНКА
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

РИМША ХРИСТИНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 678.84 + 544.022.822

ДИСЕРТАЦІЯ

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ
ПРОТОНОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Спеціальність 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Х. В. Римша

Науковий керівник: Євчук І.Ю., канд. хім. наук, ст. дослідник

Львів -2021

АНОТАЦІЯ

Римша Х.В. Синтез і властивості органо-неорганічних протонопровідних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів; Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, м. Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробленню нових полімерних та гібридних органо-неорганічних матеріалів із протонопровідними властивостями, перспективних для використання як протонопровідні мембрани у твердотільних паливних елементах, зокрема, у прямих метанольних паливних елементах. Для здійснення поставленого завдання була запропонована стратегія синтезу, при якій полімерна мембрана або полімерна матриця композиту формувалися в результаті УФ-ініційованої кополімеризації акрилатних мономерів, а кремнеземна сітка органо-неорганічних матеріалів утворювалася *in situ* внаслідок одночасного проведення золь-гель перетворення прекурсора – тетраетоксисилану. Застосований метод УФ-тверднення поєднує такі переваги як висока швидкість процесу, низькі енергозатрати і екологічність.

Просторово-зшита гібридна структура нанокompозитів утворювалася як завдяки наявності зшивача, так і в результаті водневого зв'язування функційних груп полімера та продуктів золь-гель перетворення прекурсора. Така структура полімер-неорганічного матеріалу забезпечує формування каналів для транспорту протонів, а наявність сульфовмісного компоненту надає мембранам протонопровідних властивостей завдяки дисоціації сульфогруп.

У роботі було досліджено вплив складу полімерної матриці на властивості матеріалу на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-калієвої

солі 3-пропілакрилату) та органо-неорганічних матеріалів (з додаванням 20 мас. % золь-гель системи). Встановлено, що із збільшенням вмісту гідрофобного компонента (ланок поліакрилонітрилу) максимальна швидкість процесу радикальної фотоініційованої полімеризації зменшується, а час досягнення максимальної швидкості зростає. Виявлено, що співвідношення гідрофільного/гідрофобного компонентів впливає на внутрішню морфологію отриманих композитів. Хімічний склад мембран та успішність проведення синтезу підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Визначення вільної поверхневої енергії мембран та її складових (дисперсійної та водневої) дозволили оцінити зміну цих характеристик у залежності від складу мембран. Досліджено водопоглинання і набрякання у метанолі за різних температур. Термічна поведінка мембран, визначена термогравіметричним методом та диференційно-сканувальною калориметрією, свідчить про стійкість мембран даного складу в температурному інтервалі експлуатації мембран у паливних елементах. Імпедансні вимірювання показали достатньо високий рівень протонної провідності у синтезованих мембранах (до $3,19 \cdot 10^{-3}$ См/см при 20°C). Комп'ютерне моделювання транспортних властивостей полімерних мембран з використанням методу молекулярної динаміки дозволило оцінити значення коефіцієнта дифузії протона ($7,2 \cdot 10^{-6}$ см²/с). Слід відзначити, що всі досліджені закономірності є аналогічними для полімерних і органо-неорганічних мембран, що свідчить про вирішальний вплив складу і структури полімерної матриці на властивості композитних матеріалів.

Наступним етапом дослідження було встановлення впливу вмісту неорганічного компонента на властивості поліакрилат/кремнеземних мембран на основі полі(АН-ко-ААм-ко-СПАК). З цією метою було синтезовано мембрани з різним вмістом доданої золь-гель системи (10 – 40 мас. %). Кінетичні дослідження дозволили встановити суттєвий вплив вмісту доданої золь-гель системи на кінетичні параметри процесу. Методами ІЧ-спектроскопії та сканувальної електронної мікроскопії підтверджено будову та морфологію одержаних мембран. Полімер-неорганічний композит

з 20 мас. % доданої золь-гель системи досліджено за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії. Зміну гідрофільно/гідрофобного балансу поверхні синтезованих гібридних композитів визначили за зміною вільної поверхневої енергії. За рівнянням Касьє-Бакстера оцінено частки поверхні, зайняті неорганічною та органічною фазами. Встановлено етапи термічної деградації та визначено теплофізичні властивості, водопоглинання, поглинання метанолу мембранами залежно від вмісту доданої золь-гель системи. Дослідження протонної провідності полімер-неорганічних мембран показали, що вона є функцією вмісту неорганічної складової та температури. За результатами досліджень зроблено висновок, що введення неорганічного компонента у полімерну матрицю приводить до покращення міжфазової взаємодії, сприяє переходу до взаємопов'язаної та більш щільної фазової морфології, проте погіршує стабільність та міцність мембрани у зволоженому стані.

Для порівняння характеристик мембран з різними сульфоакрилатами у полімерній матриці досліджено формування та властивості полімер-неорганічних мембран з натрієвою сіллю стиренсульфонової кислоти (CCNa) та 2-акриламідо-2-метилпропансульфоновою кислотою (AMPS) та співставлень із властивостями СПАК-вмісних мембран.

Враховуючи закономірності, встановлені вищевказаними етапами дослідження, було запропоновано новий склад полімер-неорганічних мембран: амфифільна полімерна матриця була синтезована на основі полі(акрилова кислота-ко-акрилонітрил-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату); вміст доданої золь-гель системи складав 1 – 7 мас. %. ІЧ-спектроскопія і енергодисперсійний аналіз підтвердили успішність синтезу мембран, а СЕМ знімки засвідчили гомогенність їхньої структури. Результати динамічного механічного аналізу демонструють залежності в'язкопружних властивостей мембран – модуля пружності, модуля втрат і коефіцієнта механічних втрат із зміною температури і дозволяють зробити висновок, що збільшення вмісту кремнезему приводить

до зростання структурної гетерогенності в сульфовмісних поліакрилат/кремнеземних мембранах. Для мембран даного складу визначено також такі характеристики, як термічна стійкість, водопоглинання, набрякання в метанолі, які незначно змінюються зі зміною вмісту неорганічного компонента. Стабільність мембран при експлуатації у паливних елементах була оцінена за стійкістю до окиснення в реактиві Фентона. Досліджена протонна провідність мембран залежно від їхнього складу за температур 20 – 60°C. Встановлено, що полімерні і гібридні органо-неорганічні мембрани запропонованого складу характеризуються високою протонною провідністю в досліджуваному інтервалі температур, що досягає значення $1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см. З температурної залежності протонної провідності за рівнянням Арреніуса обчислено енергію активації протонного переносу, яка складає 0,12 – 0,14 еВ. Застосувавши модель Райса і Рота, визначили транспортні параметри мембран – число мобільних іонів та мобільність іонів, за рівнянням Нернста-Ейнштейна розраховали коефіцієнт дифузії іонів.

Таким чином, запропонований спосіб синтезу і розроблений склад полімерних і гібридних органо-неорганічних мембран дозволив забезпечити високий рівень їхньої протонної провідності та інших характеристик, необхідних для експлуатації у паливних комірках. Тому дані матеріали мають потенціал для застосування як протонопровідні мембрани у цих пристроях.

Ключові слова: органо-неорганічний матеріал, протонопровідна мембрана, паливний елемент, імпедансна спектроскопія, золь-гель процес, фотоініційована полімеризація, полімеризація *in situ*, зшита структура, тетраетоксисилан, акрилонітрил, акрилова кислота, акриламід, калієва сіль 3-сульфопропілакрилату, *N,N'*-метиленбісакриламід, етиленгліколь-диметилакрилат

ABSTRACT

Rymsha Kh.V. Synthesis and properties of organic-inorganic proton conductive materials. – Qualification scientific work as the manuscript.

Thesis for a Candidate of Chemistry degree by specialty 02.00.06 – Macromolecular Chemistry. – Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of L.M. Lytvynenko Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv; Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of new polymer and hybrid organic-inorganic materials with proton conductive properties, promising for use as proton conductive membranes in solid-state fuel cells, in particular, in direct methanol fuel cells. To accomplish this task, a synthesis strategy was proposed in which a polymer membrane or polymer matrix of the composite was formed by UV-initiated copolymerization of acrylic monomers, and a silica network of the organic-inorganic materials was formed *in situ* due to simultaneous sol-gel process of the precursor – tetraethoxysilane. The UV curing method used combines the advantages of high process speed, low energy costs and environmental friendliness.

The spatially cross-linked hybrid structure of nanocomposites was formed both due to the presence of a cross-linker and by hydrogen bonding between polymer functional groups and the products of the sol-gel precursor transformation. Such structure of organic-inorganic material provides channels for proton transport, and the presence of sulfo-containing monomer provides proton conductive properties of membranes as a result of sulfo group dissociation.

The effect of the polymer matrix composition on the properties of the polymer (based on acrylonitrile, acrylamide, 3-propylacrylate potassium salt) and organic-inorganic materials (with the addition of 20 mass % of sol-gel system) was investigated. It was established that with increasing of hydrophobic component (acrylonitrile) content, the maximum rate of radical photoinitiated polymerization process decreases, and the time of reaching of the maximum rate increases. The

ratio of hydrophilic/hydrophobic monomers was found to influence the internal morphology of the obtained composites. The chemical composition of the membranes and the successful synthesis were confirmed by IR spectroscopy. Determination of the membrane free surface energy and its components (dispersive and hydrogen ones) allowed us to estimate the change in these characteristics depending on the composition of the membranes. Water uptake and swelling in methanol of the membranes at different temperatures were investigated. The thermal behavior of the membranes, determined by thermogravimetric method and DSC, indicates the stability of the membranes of this composition in the temperature range used in fuel cells. Impedance measurements showed a sufficiently high level of proton conductivity in the synthesized membranes (up to $3.19 \cdot 10^{-3}$ Sm/cm at 20°C). Computer simulation of the transport properties of the polymer membranes using molecular dynamics method allowed to estimate the values of the proton diffusion coefficient ($7,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s). It should be noted that all the studied regularities are similar for polymer and organic-inorganic membranes, which testifies to the decisive influence of the composition and structure of the polymer matrix on the properties of composite materials.

The next stage of the study was to determine the effect of the content of the inorganic component on the properties of polyacrylate/silica membranes based on poly(AN-co-AAm-co-SPAK). For this purpose, the membranes with different content of the added sol-gel system (10 - 40 mass %) were synthesized. Kinetic studies made it possible to establish a significant influence of the added sol-gel system content on the kinetic parameters of the process. FTIR and SEM methods confirmed the structure and morphology of the obtained membranes. For a sample with 20 mass % of the added sol-gel system TEM analysis was performed as well. The change in hydrophilic/hydrophobic surface balance of the synthesized hybrid composites was determined by the change in free surface energy. Using the Cassier-Baxter equation, the parts of the surface occupied by the inorganic and organic phases were estimated. Thermal stability, water uptake and swelling of the

membranes in methanol were determined depending on the content of the added sol-gel system. Investigations of the proton conductivity of the organic-inorganic membranes have shown that this characteristic is a function of the inorganic component content and temperature. The results of the studies allow to conclude that the introduction of the inorganic component into the polymer matrix leads to improved interfacial interaction, promotes the transition to an interconnected and denser phase morphology, however, it impairs the stability and strength of the membrane in the wet state.

The formation and properties of polymer-inorganic membranes with different acrylic sulfocomponent in the polymer matrix: styrenesulfonic acid sodium salt (SSNa) and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) were studied and compared with the results obtained for SA containing membranes.

Taking into account the regularities established by the abovementioned stages of the study, a new composition of polymer-inorganic membranes was proposed: amphiphilic polymer matrix was synthesized from monomers – acrylic acid, acrylonitrile, 3-sulfopropylacrylate potassium salt, ethylene glycol dimethylacrylate; the content of the added sol-gel system was 1 – 7 mass %. IR spectroscopy and EDS analysis confirmed the success of the membranes synthesis, and SEM images showed homogeneity of their structure. The results of DMA analysis showed the dependences of the viscoelastic properties of the membranes (modulus of elasticity, modulus of loss and coefficient of mechanical loss) with the change of temperature and allow to conclude that increase of silica content leads to increase of structural heterogeneity in sulfo-containing polyacrylate/silica membranes. The proton conductivity of membranes at temperatures 20 - 60°C was studied depending on their composition. The polymer and hybrid organic-inorganic membranes of the proposed composition were determined to have high proton conductivity in the studied temperature range, reaching the values of $1,12 \cdot 10^{-2}$ Sm/cm. The proton transfer activation energy (0,12 – 0,14 eV) was calculated from the temperature dependence of proton conductivity using the Arrhenius equation.

According to the Rice and Roth model, we determined the transport parameters of the membranes - the number of mobile ions and the mobility of ions. Ion diffusion coefficients for the membranes were calculated using the Nernst-Einstein equation. The following characteristics: thermal stability, water uptake, swelling in methanol were found to change slightly with the changes in the content of the inorganic component. The stability of the membranes during operation in fuel cell was evaluated for its oxidation resistance in the Fenton reagent.

Thus, the proposed method of synthesis and the developed composition of polymer and hybrid organic-inorganic membranes made it possible to ensure a high level of their proton conductivity and other characteristics necessary for operation in fuel cells. Therefore, the synthesized materials have the potential for the application as proton conductive membranes in these devices.

Key words: organic-inorganic material, proton conductive membrane, fuel cell, impedance spectroscopy, sol-gel process, photoinitiated polymerization, polymerization *in situ*, cross-linked structure, tetraethoxysilane, acrylonitrile, acrylic acid, acrylamide, 3-sulfopropylacrylate potassium salt, *N,N'*-methylenebisacrylamide, ethylene glycol dimethylacrylate

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Євчук І.Ю., Демчина О.І., **Демидова Х.В.**¹, Романюк Г.В., Коваль З.М. Полімерні і композитні матеріали для протонопровідних мембран паливних елементів // Полімерний журнал, 2016, 38 (2), С. 107-114. (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних джерел, обговорення результатів, підготовка статті до друку*).
2. Євчук І.Ю., Демчина О.І., **Демидова Х.В.**, Романюк Г.В., Коваль З.М. Дослідження властивостей органо-неорганічних мембран для паливних елементів // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2016, 841, С. 358-365. (*Особистий внесок здобувача: формулювання постановки завдання, виконання частини експериментальних досліджень, обговорення результатів*).
3. **Демидова Х.В.**, Євчук І.Ю., Демчина О.І. Дослідження гібридних органо-неорганічних мембран зі змінним співвідношенням гідрофільного/гідрофобного компонентів матриці // Вісник Львівського університету. Сер. хімічна. 2017, 58(2), С. 461-469. (*Особистий внесок здобувача: опрацювання публікацій за темою дослідження, визначення завдання роботи, проведення частини експериментальних досліджень, аналіз, обробка та інтерпретація отриманих даних*).
4. Демчина О.І., **Демидова Х.В.**, Євчук І.Ю., Коваль З.М. Золь-гель синтез і дослідження властивостей сульфовмісних полімер-неорганічних мембран // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2017, 868, С. 325-333. (*Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних джерел, постановка завдання дослідження, проведення синтезу мембран, виконання частини експериментів з дослідження властивостей мембран, аналіз та обговорення результатів, підготовка статті*).

¹Прізвище Демидова змінено на Римша у зв'язку з одруженням

5. Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., **Demydova Kh.V.**, Yevchuk I.Yu. Investigation of viscosity of sol-gel systems based on 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane and tetraethoxysilane // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2018, 886, С. 58-66. *(Особистий внесок здобувача: аналіз літератури за темою дослідження, виконання частини експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та формулюванні висновків, підготовка статті).*

6. **Римша Х.**, Жигайло М., Демчина О., Євчук І. Органо-неорганічні сульфурмісні мембрани для паливних елементів // Праці наукового товариства ім. Шевченка, Сер. Хімічні науки, 2018, Т. LIII, С. 71-83. *(Особистий внесок здобувача: пошук і опрацювання статей, формулювання мети і завдань роботи, виконання частини експериментальних досліджень, участь у дискусії щодо одержаних результатів, оформлення статті).*

7. **Rymsha Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. Proton conductive polymer and hybrid polymer-inorganic membranes // Хімія, фізика та технологія поверхні, 2019, 10 (1), С. 38-47. *(Особистий внесок здобувача: проведення золь-гель синтезу гібридних мембран, експериментальних досліджень їхніх характеристик, аналіз та обговорення результатів).*

Статті у наукових фахових виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз:

8. **Demydova Kh.**, Horechyy A., Yevchuk I., Demchyna O. The influence of the hydrophobic component content on the properties of hybrid polymer-inorganic membranes // Chemistry & Chemical Technology, 2018, 12(1), P. 58-63. *(Особистий внесок здобувача: виконання основної частини експериментів, аналіз та обробка даних, інтерпретація одержаних результатів, участь у формулюванні висновків).*

9. Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., **Rymsha Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I. Proton conductive organic-inorganic nanocomposite membranes derived by sol-gel method // Chemistry & Chemical Technology, Lviv, 2019, 13(4), P. 436-443.

(Особистий внесок здобувача: проведення кінетичних досліджень, аналіз одержаних результатів, участь у написанні статті).

10. Demchyna O.I., **Rymsha Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Yu., Kochubei V.V. UV-curable hybrid organic-inorganic membranes for the use as PEM in fuel cell // French-Ukrainian Journal of Chemistry, 2019, 7(1), P. 81-89.

(Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних джерел, виконання частини експериментальних досліджень, обговорення результатів та висновків, підготовка статті).

Статті у закордонних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

11. **Demydova Kh.**, Horechyy A., Meier-Haack J., Malanin M., Stamm M., Hausler L., Yevchuk I., Demchyna O. Hybrid organic-inorganic materials on the basis of acrylic monomers and TEOS prepared by simultaneous UV-curing and sol-gel process // Journal of Polymer Research, 2020, 27, P. 88-96.

<https://doi.org/10.1007/s10965-020-02057-w> *(Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних джерел, постановка мети і завдання роботи, синтез мембран, підготовка зразків для досліджень, виконання частини експериментальних досліджень, обговорення результатів експериментів, формулювання висновків, написання статті).*

Патенти на корисну модель:

12. **Римша Х.В.**, Євчук І.Ю., Демчина О.І., Іващин Ф.О., Кочубей В.В. Спосіб синтезу протонопровідного полімерного матеріалу для паливних комірок. Патент України на корисну модель № 128802, заявл. 02. 04. 2018, опубл. 10. 10. 2018, Бюл. № 19. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні патенту).*

Публікації у збірниках матеріалів та тез доповідей міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:

13. Демчина О.І. **Демидова Х.В.**, Євчук І.Ю. Сорбційні властивості органо-неорганічних мембран // Матеріали Всеукраїнської конференції з

міжнародною участю “Хімія, фізика та технологія поверхні”, 13-15. 05. 2015, Київ, С. 118.

14. Демчина О., **Демидова Х.**, Євчук І., Коваль З., Романюк Г. Дослідження сорбційних властивостей протонопровідних мембран // Збірник наукових праць. XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”, 24-27. 05. 2015, Львів, С. М10 (209).

15. Demchyna O., **Demydova Kh.**, Yevchuk I., Kopylets V., Koval Z., Romaniuk H. Quantum-chemical photoinitiator of acrylic monomers polymerization in the presence of TEOS-based sol-gel system // Book of Abstracts. XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 12-15. 09. 2015, Lviv, P. 57-58.

16. **Demydova Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., KopyletsV.I., Koval Z.M., Romaniuk H.V. Computer model of proton transfer in proton conducting polymer membrane // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “Перспективи розвитку сучасної науки”, 04-05. 12. 2015, Харків, С. 143-146.

17. **Демидова Х.**, Демчина О., Євчук І., Романюк Г., Коваль З. Фізико-хімічні властивості мембран для паливних елементів // Збірник тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-8), 16-21. 05. 2016, Львів, С. 163.

18. **Demydova Kh.V.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Samoilenko T.F. Viscoelastic properties of organic-inorganic composites on the base of acrylic monomers and TEOS // Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, 17-18. 05. 2016, Kyiv, P. 94.

19. **Demydova Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Koval Z.M., Romaniuk H.V. Synthesis of hybrid organic-inorganic composites // Book of abstracts. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016), Львів, 24-27. 08. 2016, Lviv, P. 59.

20. **Demydova Kh.**, Demchyna O., Yevchuk I., Koval Z. Hybrid Organic-Inorganic Composites with Different Hydrophobic/Hydrophylic Component Ratio

// Proceedings of the 6th International Youth Science Forum “Litteris and Artibus”, 24-26.11. 2016, Lviv, P. 378-379.

21. **Demydova Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Zhyhailo M.M. Sol-gel synthesis and characterization of hybrid organic-inorganic membranes // Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, Kyiv, 24-25. 05. 2017, P. 45.

22. **Демидова Х.**, Демчина О., Євчук І., Жигайло М. Дослідження внутрішньої морфології органо-неорганічних мембран із різним вмістом золь-гель системи // Збірник наукових праць. XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”, 28-31. 05. 2017, Львів, С. М6.

23. **Демидова Х.**, Демчина О., Євчук І., Жигайло М. Вплив компонентів полімерної матриці на термічні характеристики гібридних органо-неорганічних мембран для застосування у паливних елементах // Збірник тез доповідей. Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія”, 26-30. 06. 2017, Львів, С. 265-266.

24. **Demydova Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Koval Z.M. Investigation of proton conductivity of the hybrid organanic-inorganic membranes synthesized via photoinitiated polymerization and *in situ* sol-gel process // Abstract Book. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017), 23-26. 08. 2017, Chernivtsi, P. 171.

25. Yevchuk I.Yu., **Rymsha Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Demchyna O.I. Proton Conductive Polymer and Organic-inorganic Membrananes // Abstract Book. East-West Chemistry Conference, 10-12. 10. 2018, Lviv, P. 70,S-039.

26. **Rymsha Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. Sol-gel synthesis and characterization of proton conductive membranes // Збірник тез доповідей. I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, 27-29. 03. 2018, Вінниця, С. 331.

27. Zhyhailo M., Demchyna O., **Rymsha Kh.**, Yevchuk I. The development of proton conductive hybrid organic-inorganic membranes // Proceedings of IX International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-9), 14-18. 05. 2018, Lviv, P. 382-385.
28. Zhyhailo M.M., **Rymsha Kh.V.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I. Organic-inorganic proton conductive nanocomposites// Abstract Book. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018), 27-30. 08. 2018, Kyiv, P. 248.
29. Demchyna O.I., Zhyhailo M.M., **Rymsha Kh.V.**, Yevchuk I.Yu. Polyacrylic-silica proton conductive membranes for fuel cell application // Збірник наукових праць. XVII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2019”, 2-5.06.2019, Львів, С. 350.
30. Zhyhailo M.M., **Rymsha Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Kochubei V.V. UV curable cross-linked polymer and polymer-inorganic materials for fuel cell application // Збірник тез доповідей. 2-га Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія – 2”, 24-28.06.2019, Львів, С. 74-75.
31. Zhyhailo M.M., Kochubey V.V., Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., **Rymsha Kh.V.** Synthesis of polyacrylate – silica membranes for fuel cells // Збірник тез доповідей. II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”, 06-08.11.2019, Львів, С. 53.
32. Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., **Rymsha Kh.V.**, Zhuravetska I.M. Poly(acrylate)/silica membranes for fuel cells // Збірник тез доповідей. III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (ХПС-2020), 25-27. 03. 2020, Вінниця, С. 166.

ЗМІСТ

ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ.....	20
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	29
1.1. Паливні елементи як альтернативна енерготехнологія.....	29
1.1.1. Переваги технології паливних елементів. Типи паливних елементів.....	29
1.1.2. Принцип дії паливного елемента.....	32
1.1.3. Області застосування паливних елементів.....	33
1.2. Протонопровідні мембрани паливних елементів.....	34
1.2.1. Вимоги до протонопровідних мембран.....	34
1.2.2. Механізм протонного переносу.....	35
1.2.3. Класифікація ПЕМ. Основні види полімерних ПЕМ: способи синтезу, структура, властивості.....	37
1.2.4. Полімер-неорганічні нанокompозитні мембрани	42
1.2.5. Застосування золь-гель технології у синтезі полімер-неорганічних мембран.....	47
1.2.6. Використання водорозчинних мономерів для одержання ПЕМ.....	52
1.3. Сучасні підходи до дизайну протонопровідних мембран	55
1.4. Висновки з літературного огляду. Обґрунтування вибору дослідження.....	62
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	64
2.1. Виготовлення зразків.....	64
2.1.1. Характеристики вихідних матеріалів.....	64
2.1.2. Методики приготування золь-гель системи.....	67
2.1.3. Синтез зразків полімерів та полімер-неорганічних нанокompозитів.....	67

2.2. Визначення гель-фракції полімерів.....	68
2.3. Реологічний метод дослідження в'язкості золь-гель системи.....	68
2.4. Метод лазерної інтерферометрії.....	69
2.5. Сканувальна електронна мікроскопія і енергодисперсійний аналіз....	71
2.6. Трансмісійна електронна мікроскопія.....	71
2.7. ІЧ-спектроскопія з Фур'є перетворенням.....	72
2.8. Термогравіметрія і диференційний термічний аналіз.....	72
2.9. Диференційна сканувальна калориметрія.....	72
2.10. Динамічний механічний аналіз.....	73
2.11. Визначення вільної поверхневої енергії.....	73
2.12. Вимірювання сорбційних характеристик	75
2.13. Визначення протонної провідності	75
2.13.1. Імпедансна спектрометрія.....	75
2.13.2. У паливному елементі.....	76
2.14. Окиснювальна стійкість	76
2.15. Висновки до другого розділу.....	77
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ КОМПОНЕНТІВ	
ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ НА ВЛАСТИВОСТІ ПРОТОНОПРОВІДНИХ	
ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ МЕМБРАН.....	78
3.1. Вибір компонентів та способу синтезу полімер-неорганічних мембран	78
3.2. Визначення точки гелеутворення у золь-гель системі на основі ТЕОС.....	81
3.3. Синтез і характеристики органо-неорганічних мембран з різним складом полімерної матриці.....	83
3.3.1. Формування гібридної структури нанокомпозитів.....	83
3.3.2. Визначення кінетики фотоініційованої полімеризації	85
3.3.3. Морфологія поперечного перерізу мембран	86
3.3.4. ІЧ дослідження хімічного складу мембран	90

3.4. Дослідження властивостей органо-неорганічних мембран з різним складом полімерної матриці.....	92
3.4.1. Термічні властивості.....	92
3.4.2. Оцінка вільної поверхневої енергії.....	96
3.4.3. Сорбційні властивості.....	98
3.4.4. Протонна провідність.....	101
3.5. Комп'ютерне моделювання протонного переносу у протонопровідних полімерних мембранах.....	103
3.6. Висновки до третього розділу.....	105
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНОГО КОМПОНЕНТА НА ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ МЕМБРАН	107
4.1. Синтез полімер-неорганічних мембран з різним вмістом неорганічного компонента	107
4.2. Визначення параметрів формування мембран з різним вмістом неорганічного компонента.....	108
4.2.1. Визначення кінетики фотоініційованої полімеризації	108
4.2.2. Морфологія поперечного перерізу мембран	109
4.2.3. ІЧ дослідження хімічного складу мембран	112
4.3. Дослідження властивостей мембран з різним вмістом неорганічного компонента.....	114
4.3.1. Термічні властивості.....	114
4.3.2. Оцінка вільної поверхневої енергії.....	119
4.3.3. Сорбційні властивості.....	122
4.3.4. Протонна провідність.....	124
4.4. Висновки до четвертого розділу.....	127
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СУЛЬФОВМІСНОГО КОМПОНЕНТА НА ВЛАСТИВОСТІ МЕМБРАН	128
5.1. Синтез мембран з різними сульфовмісними акрилатами.....	128

5.2. Визначення параметрів формування мембран з різним сульфовмісним компонентом	130
5.2.1. Морфологія поперечного перерізу мембран	130
5.2.2. ІЧ дослідження хімічного складу мембран	133
5.3. Властивості мембран з різним сульфовмісним компонентом	135
5.3.1. Термічні властивості.....	135
5.3.2. Сорбційні властивості.....	137
5.4. Висновки до п'ятого розділу.....	138
РОЗДІЛ 6 СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІ(АК-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)-КРЕМНЕЗЕМНИХ МЕМБРАН.....	138
6.1. Синтез полі(АК-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)/кремнеземних мембран.....	138
6.2. Визначення параметрів формування полі(АК-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)/кремнеземних мембран.....	140
6.2.1. Визначення кінетики фотоініційованої полімеризації	140
6.2.2. Дослідження морфології мембран з використанням ЕДС.....	141
6.2.3. ІЧ дослідження хімічного складу мембран	144
6.3. Дослідження властивостей полі(АК-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)/кремнеземних мембран.....	146
6.3.1. Термічні властивості.....	146
6.3.2. В'язкопружні властивості	149
6.3.3. Оцінка вільної поверхневої енергії.....	151
6.3.4. Сорбційні властивості.....	152
6.3.5. Протонна провідність.....	155
6.3.6. Окиснювальна стійкість.....	162
6.4. Висновки до шостого розділу.....	164
ВИСНОВКИ.....	167
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	168

ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- ПЕМ – поліелектролітна мембрана
- ПМПЕ – прямий метанольний паливний елемент
- ЗГС – золь-гель система
- АН – акрилонітрил
- АК – акрилова кислота
- ААм – акриламід
- СПАК – калієва сіль 3-сульфопропілакрилату
- АМПС – 2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота
- ССNa – натрієва сіль стиренсульфонової кислоти
- ТЕОС – тетраетоксисилан
- МБА – *N,N'*-метиленбісакриламід
- ЕГДМА – етиленглікольдиметилакрилат
- IRGACURE 651 – 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он
- М.м. – молярна маса
- d^{20} – густина при 20°C
- n_D^{20} – показник заломлення 20°C
- $t_{пл}$ – температура плавлення
- $t_{кип}$ – температура кипіння
- P – інтегральна конверсія подвійних зв'язків
- t – час полімеризації
- w_{max} – максимальна швидкість полімеризації
- τ_{max} – час досягнення максимальної швидкості полімеризації
- k – константа швидкості реакції
- E_a – енергія активації
- σ – питома протонна провідність
- RH – відносна вологість
- R – електричний опір зразка
- Z' – дійсна частина комплексного імпедансу

Z'' – уявна частина комплексного імпедансу
 η – динамічна в'язкість системи
 t_n – час досягнення перколяційної точки процесу гелеутворення
 T_g – температура склування
 T_d – температура деградації 5 % маси зразка
 θ – кут змочування
 λ – поверхневий натяг
 E' – модуль пружності
 E'' – модуль втрат
 $\tan \delta$ – коефіцієнт механічних втрат
ТГА – термогравіметричний аналіз
ДТГ – диференційна термогравіметрія
ДТА – диференційно-термічний аналіз
ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія
ЕФТЕМ – енергофільтрувальна трансмісійна електронна мікроскопія
СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія
ДСК – диференційно-сканувальна калориметрія
ІЧ – інфрачервона спектроскопія
АТР – спектроскопія з порушеним повним відбиванням
ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія
ДМА – динамічний механічний аналіз

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. У промислово розвинутих країнах чимраз більше загострюються проблеми, пов'язані з видобуванням і екологічними наслідками використання сировинних ресурсів в енергетиці і на транспорті. Необхідність якнайшвидшого розв'язання цих проблем зумовила розширення досліджень, спрямованих на розроблення нових альтернативних джерел енергії, зокрема, паливних комірок. Основним елементом паливних комірок, який визначає їхню ефективність, є протонопровідна мембрана. Створення високопродуктивних протонопровідних мембран є ключовим науковим завданням при розробленні паливних комірок.

На сьогодні мембранами *state-of-the-art* є мембрани типу Nafion – перфторовані кополімери, функціоналізовані сульфогрупами. Nafion володіє високою протонною провідністю, хімічною та механічною стійкістю, однак, він не позбавлений недоліків: висока вартість, зниження ефективності за високих температур, використання токсичних речовин при виготовленні.

Новий інтенсивно прогресуючий напрям створення протонопровідних мембран пов'язаний із синтезом гібридних полімер-неорганічних матеріалів. Великим потенціалом для створення таких нанокомпозитних мембран володіє золь-гель технологія, яка належить до сучасних нанотехнологій і дозволяє одержувати найбільш гомогенні органо-неорганічні композити. Простота і доступність синтезу мембран золь-гель методом, можливість цілеспрямованого регулювання властивостей матеріалу зміною структури, економічність та екологічність процесу викликають значний інтерес до подальшого дослідження. Особливу увагу привертають матеріали на основі тетраетоксисилану – найбільш поширеного прекурсора золь-гель процесу.

Однак, для створення вискоефективних протонопровідних мембран на основі полімер-неорганічних нанокомпозитних матеріалів необхідно вирішити ряд наукових проблем: потребує подальшого дослідження

взаємозв'язок між структурою і властивостями органо-неорганічних нанокompatитів, зокрема, залежність протонної провідності мембрани від впливу таких факторів, як співвідношення полімерної та неорганічної складових; особливості розподілу гідрофільних та гідрофобних груп у полімерній матриці, будова доменів, що визначають здатність матеріалу до формування іонних каналів для переміщення протонів та ін. Тому актуальним завданням є розроблення золь-гель методів синтезу нових гібридних полімер-неорганічних матеріалів із заданими властивостями, що дозволить використовувати їх у виробництві ефективних мембран паливних комірок.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України і є складовою частиною наукових досліджень, що проводяться у рамках державних бюджетних тем: “Фізико-хімічні закономірності золь-гель синтезу гібридних полімер-кремнеземних наноструктурованих матеріалів з протонопровідними і каталітичними властивостями” (2013 – 2017 р.р.), № державної реєстрації 0113U001393, “Розроблення фізико-хімічних основ синтезу та модифікації нанокompatитних мембран з іонообмінними, каталітичними та протонопровідними властивостями” (2018 – 2022 р.р.), № державної реєстрації 0118U003622). Дані теми репрезентують один з наукових напрямів організації, а саме: “Дослідження радикальної полімеризації в гетерогенних системах, реакційної здатності та будови полімерних міжфазних шарів і створення нових композиційних матеріалів”, який включено до пріоритетного тематичного напрямку наукових досліджень і науково-технічних розробок “Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного та людського потенціалу для забезпечення

конкурентоспроможності України у світі, сталого розвитку суспільства і держави”.

Мета та завдання дослідження. Метою даної роботи є створення полімерних матеріалів і гібридних полімер-неорганічних наноконкомпозитів з високим рівнем протонної провідності для застосування як протонопровідних мембран у паливних елементах.

Поставлена мета реалізовувалась вирішенням наступних завдань:

- розробити метод синтезу полімер-неорганічних мембран на основі акрилових мономерів та золь-гель системи тетраетоксисилану;
- дослідити кінетичні закономірності фотоініційованої полімеризації, визначити кінетичні параметри процесу;
- встановити вплив співвідношення компонентів полімерної матриці і вмісту неорганічного компонента на морфологію та властивості синтезованих матеріалів;
- оптимізувати склад систем та умови синтезу поліакрилових та поліакрил/кремнеземних матеріалів;
- дослідити фізико-хімічні властивості синтезованих полімерних і гібридних полімер-неорганічних матеріалів (протонну провідність, термічну стійкість, водопоглинання та ін.);
- запропонувати можливі області використання синтезованих матеріалів.

Об’єкт дослідження: полімерні і гібридні органо-неорганічні матеріали на основі акрилових мономерів та золь-гель систем ТЕОС.

Предмет дослідження. Закономірності синтезу гібридних органо-неорганічних наноконкомпозитів, встановлення взаємозв’язку між хімічним складом, морфологією синтезованих матеріалів та їхніми властивостями.

Методи дослідження. Кінетичні дослідження фотоініційованої полімеризації органо-неорганічних композицій проводили методом лазерної інтерферометрії. Для характеристики протонопровідних властивостей синтезованих матеріалів застосували метод імпедансної спектроскопії та вимірювання безпосередньо у водневому паливному елементі. Термічна

стійкість композитів була оцінена з допомогою комплексного дериватографічного та термогравіметричного аналізу, диференційної скануючої калориметрії. Динамічний механічний аналіз дозволив визначити в'язкопружні властивості мембран. Склад, структуру та морфологію синтезованих матеріалів визначали методами сканувальної електронної мікроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії, електронно-дисперсійного аналізу, ІЧ-спектроскопії. Хімічну стійкість встановлювали за окисненням мембран в реактиві Фентона. Також досліджено сорбційні властивості синтезованих мембран стосовно води та метанолу.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку наукових основ синтезу нових полімерних та гібридних органо-неорганічних матеріалів із протонопровідними властивостями фотоініційованою кополімеризацією акрилових мономерів з одночасним *in situ* формуванням кремнеземної сітки з використанням золь-гель процесу. Були отримані наступні результати:

- Вперше проведено системні дослідження структури, визначено основні кінетичні параметри процесу полімеризації, теплофізичні, протонопровідні та сорбційні властивості полімер-кремнеземних нанокompозитів з матрицями на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) та полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко- етиленглікольдиметилакрилату).

- Вперше досліджено вплив співвідношення гідрофобного та гідрофільного компонентів полімерної матриці на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) на зміну структуроутворення та фізико-хімічні властивості одержаних нанокompозитів.

- Встановлено зв'язок структури і властивостей полімер/кремнеземних нанокompозитів з матрицями на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) та полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко- етиленглікольдиметилакрилату).

- Вперше розраховано транспортні характеристики протонопровідних матеріалів: числа носіїв заряду, їхню рухливість і коефіцієнти дифузії, а також оцінено енергію активації протонного переносу для полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметакрилат)-кремнеземних мембран.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених досліджень зробили вклад у розвиток знань про характер процесів, що відбуваються при синтезі полімер-неорганічних наноконкомпозитних матеріалів, і можуть бути використані для створення органо-неорганічних мембран із заданим комплексом фізико-хімічних властивостей.

На основі отриманих результатів розроблено склад вихідної суміші і запропоновано спосіб синтезу мембран з протонною провідністю, які можуть знайти застосування у паливних елементах (Патент України на корисну модель № 128802, заявл. 02. 04. 2018, опубл. 10. 10. 2018, Бюл. № 19 “Спосіб синтезу протонопровідного полімерного матеріалу для паливних комірок”).

Особистий внесок здобувача. Мета і завдання дисертаційної роботи були окреслені за безпосередньої участі дисертантки. Авторка дисертації брала участь у виборі об’єктів та методів дослідження, плануванні етапів роботи. Самостійно здійснювала пошук та опрацювання літературних джерел за темою дисертаційної роботи, проведення експериментальних досліджень, синтез та підготовку зразків для аналізів, обробку та систематизацію даних. Узагальнення, обговорення та інтерпретація одержаних результатів при підготовці публікацій та доповідей, формулювання положень та висновків роботи проведені спільно з науковим керівником к.х.н., с.н.с. Євчук І.Ю. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації результатів брали участь: к.х.н. Копилець В.І. (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України) – квантово-хімічні розрахунки, к.х.н. Кочубей В.В. (Національний університет “Львівська політехніка”) – дериватографічний аналіз, к.х.н. Бабкіна Н.В. – динамічний механічний аналіз (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України).

Вимірювання протонної провідності синтезованих матеріалів проведено за сприяння проф., д.ф.-м.н. Рачія Б.І. (Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника). Значна частина роботи виконана в Інституті досліджень полімерів ім. Ляйбніца (Дрезден, Німеччина) в рамках стипендіальної програми Німецької служби академічних обмінів (дослідницькі гранти для аспірантів і молодих вчених 2015/16, ID 57130104).

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на конференціях: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю “Хімія, фізика та технологія поверхні” (Київ, 13-15. 05. 2015); XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання - 2015” (Львів, 24-27. 05. 2015); XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 12-15. 09. 2015); III Міжнародна науково-практична конференція “Перспективи розвитку сучасної науки” (Харків, 04-05. 12. 2015); VIII Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-8) (Львів, 16-21. 05. 2016); Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Kyiv, 17-18. 05. 2016); International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016) (Lviv, 24-27. 08. 2016); Міжнародна конференція молодих вчених ССТ-2016 (Львів, 24-26. 11. 2016); Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Kyiv, 24-25. 05. 2017); XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання - 2017” (Львів, 28-31. 05. 2017); Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія” (Львів, 26-30. 06. 2017); International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017) (Chernivtsi, 23-26. 08. 2017); East-West Chemistry Conference (Lviv, 10-12. 10. 2018); I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (Вінниця, 27-29. 03. 2018); IX International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-9) (Lviv, 14-18. 05. 2018); Proceedings of

Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, physics and technology of surface” (Київ, 23-24. 05. 2018); International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018) (Kyiv, 27-30. 08. 2018); XVII Наукова конференція Львівські хімічні читання – 2019 (Львів, 2-5. 06. 2019); II Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія - 2” (Львів, 24-28. 06. 2019); II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів” (Львів, 06-08. 11. 2019); III Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (ХПС–2020) (Вінниця, 25-27. 03. 2020).

Публікації. Результати дослідження опубліковано у 32 наукових публікаціях, серед яких 11 статей (10 статей у наукових фахових виданнях України, в т.ч. 3 – у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних; 1 стаття у науковому періодичному закордонному виданні, що включене до міжнародних наукометричних баз); 1 патент України на корисну модель і 20 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (79 найменування на 67 сторінках), містить 27 таблиць (на 27 сторінках), 52 рисунків (на 50 сторінках). Загальний обсяг роботи становить 192 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Паливні елементи як альтернативна енерготехнологія

1.1.1. Переваги технології паливних елементів. Типи паливних елементів

На сьогодні у країнах з розвинутою економікою спостерігається загострення проблем, пов'язаних із використанням, розподілом та екологічними наслідками використання різних видів сировинних ресурсів, найбільшою мірою в енергетиці і на транспорті [1-6]. Запаси корисних копалин неухильно вичерпуються, пік видобування їх за деякими експертними оцінками припадає на 2050 рік, після чого піде на спад.

Викидання великої кількості токсичних відходів у результаті традиційного використання енергетичних ресурсів негативно впливає на оточуюче середовище, викликає незворотні кліматичні зміни – глобальне потепління та ін. Застосування великої кількості батарей у різноманітних побутових приладах суттєво засмічує навколишнє середовище. Загроза довкіллю у зв'язку з використанням традиційних видів палива оцінюється у 5 трл. \$ щорічно [7]. Водночас екологічні вимоги з року в рік зростають [8].

У зв'язку з цим багато країн працюють над тим, щоб пришвидшити розвиток альтернативної енергетики для посилення своєї енергетичної, екологічної та економічної безпеки. Тривають інтенсивні пошуки нових джерел енергії, зокрема, відновлювальних. Вказані проблеми стають ключовими питаннями міжнародної геополітики.

Серед альтернативних конкурентів викопному паливу перспективним екологічно безпечним джерелом енергії на даний час є водень. Створення безпечної, ефективною та економічною світовою інфраструктури з виробництва, зберігання, транспортування, розподілу та використання водню є викликом, який вимагає надзвичайно ретельного планування і експертизи в масштабах світової економіки [9].

Технологія паливних елементів, яка використовує водень як паливо, володіє рядом переваг [10, 11]. Паливний елемент прямо перетворює хімічну енергію палива і окисника в електричну. Відсутність проміжного перетворення енергії в теплову і механічну робить к.к.д. електрохімічних пристроїв незалежним від циклу Карно, він може бути дуже високим (становить 50-80 % і може досягати 90 %, що є значно вище, ніж у традиційних енергопристроях) [12-14].

З точки зору перетворення енергії, паливні елементи забезпечують густину енергії на порядок більшу, ніж звичайні батареї і конденсатори, вона є співмірною з густиною енергії двигунів внутрішнього згорання. Беручи до уваги їхню енергоефективність, високий к.к.д., потенційно водневі паливні елементи могли б замінити двигуни внутрішнього згорання та забезпечувати енергією стаціонарні та портативні джерела живлення [15, 16].

Іншою суттєвою перевагою паливних елементів є їхня екологічна чистота – воднево-повітряні паливні елементи дають найбільш екологічно нешкідливий викид – воду. Також вони є безшумними, компактними, не потребують значних коштів на обслуговування тощо [17-19].

Однак широке впровадження паливних комірок затримується через поки-що високу вартість виробленої енергії. У паливних комірках найдорожчими компонентами є каталізатор і протонопровідна мембрана. У комерційно доступних паливних елементах як каталізатор використовується платина, яка є дорогим і до того ж рідкісним металом.

Слід зважати також і на те, що застосування водню як палива пов'язано з рядом суттєвих труднощів через проблеми з його одержанням, зберіганням та транспортуванням. Пряме окиснення спиртів, великомасштабне виробництво яких уже існує і буде розширюватись надалі, виходячи з прогнозів поточного розвитку світової економіки, виглядає більш перспективним [20]. Проте переваги використання спиртів як палива у паливних комірках на сьогодні є потенційними, для їхньої практичної

реалізації необхідно провести значний обсяг фундаментальних і прикладних досліджень.

Існують різні класифікації паливних елементів: за видом палива, що використовується; за робочою температурою (потужні високотемпературні, середньотемпературні і портативні низькотемпературні) тощо. Найчастіше паливні елементи поділяють за природою застосовуваного електроліта [1, 21] (Табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Основні типи і характеристики паливних елементів

№	Тип ПЕ	Електроліт	Робоча темп., К	Вид палива	Термін експл., год
1	Лужний	30 % КОН	353 - 370	Чистий Н ₂	до 10000
2	Фосфорно-кислотний	98 % Н ₃ РO ₄	463 – 490	Технічний Н ₂	до 50000
3	З розплавом карбонатів	Li ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	893 - 923	Н ₂ + СО, СН ₄ та ін.	до 20000
4	Твердооксидний	ZrO ₂ + Y ₂ O ₃	1073 - 1273	Н ₂ + СО, СН ₄ та ін.	до 60000
5	Твердополімерний	Полімерна мембрана	343 - 363	Н ₂ , MeOH	20000 – 30000

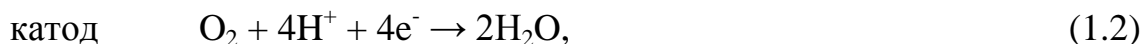
Електроліт є одним з основних елементів паливної комірки. У зв'язку з ширшими можливостями в конструюванні пристроїв перевагу мають тверді електроліти на основі оксидів і полімерні електроліти.

На даний час найбільш суттєві успіхи досягнуті у створенні паливних елементів на основі полімерних електролітів у вигляді тонких мембран. Іонний транспорт у полімерних електролітах проходить в основному в аморфній області. Застосування полімерних електролітів дозволяє уникнути небезпек виникнення пожеж і вибухів, розширити інтервал робочих температур, вдосконалити конструкцію джерел струму.

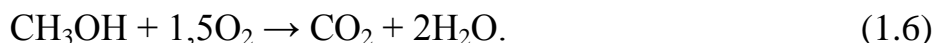
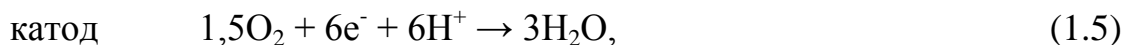
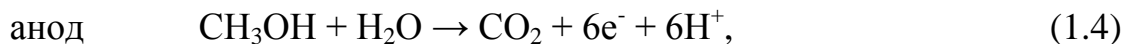
1.1.2. Принцип дії паливного елемента

Паливний елемент являє собою електрохімічний генератор, безперервна робота якого забезпечується постійним підведенням до електродів нових порцій реагентів і відведенням продуктів реакції. Принцип дії заснований на хімічній реакції палива і окисника.

У повітряно-водневому елементі відбуваються наступні реакції [22]:



У випадку метанольного паливного елемента анодні та катодні реакції мають вигляд:



Конструктивно модульний паливний елемент складається із зібраних компонентів, серед яких ключовим є мембранний електродний ансамбль (MEA) [23], що включає анодний і катодний шари, розділені шаром поліелектроліту, який транспортує протони від аноду до катоду і розділяє паливо та окисник (Рис. 1.1). Вільні електрони з аноду надходять у зовнішнє коло.

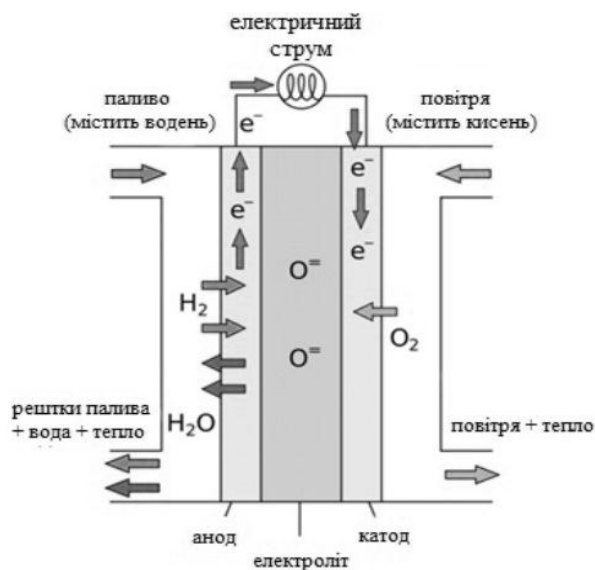


Рис.1.1. Принципова схема паливного елемента

1.1.3. Области застосування паливних елементів

Функціонування паливних елементів є простим і більш ефективним порівняно з двигунами внутрішнього згоряння, що робить їх привабливими для широкого спектру застосувань, включаючи транспорт, стаціонарні і портативні електроприлади, такі як побутова електроніка, персональні комп'ютери, відеокамери, стільникові телефони, фотоапарати та ін. (Рис. 1.2) [24-26].

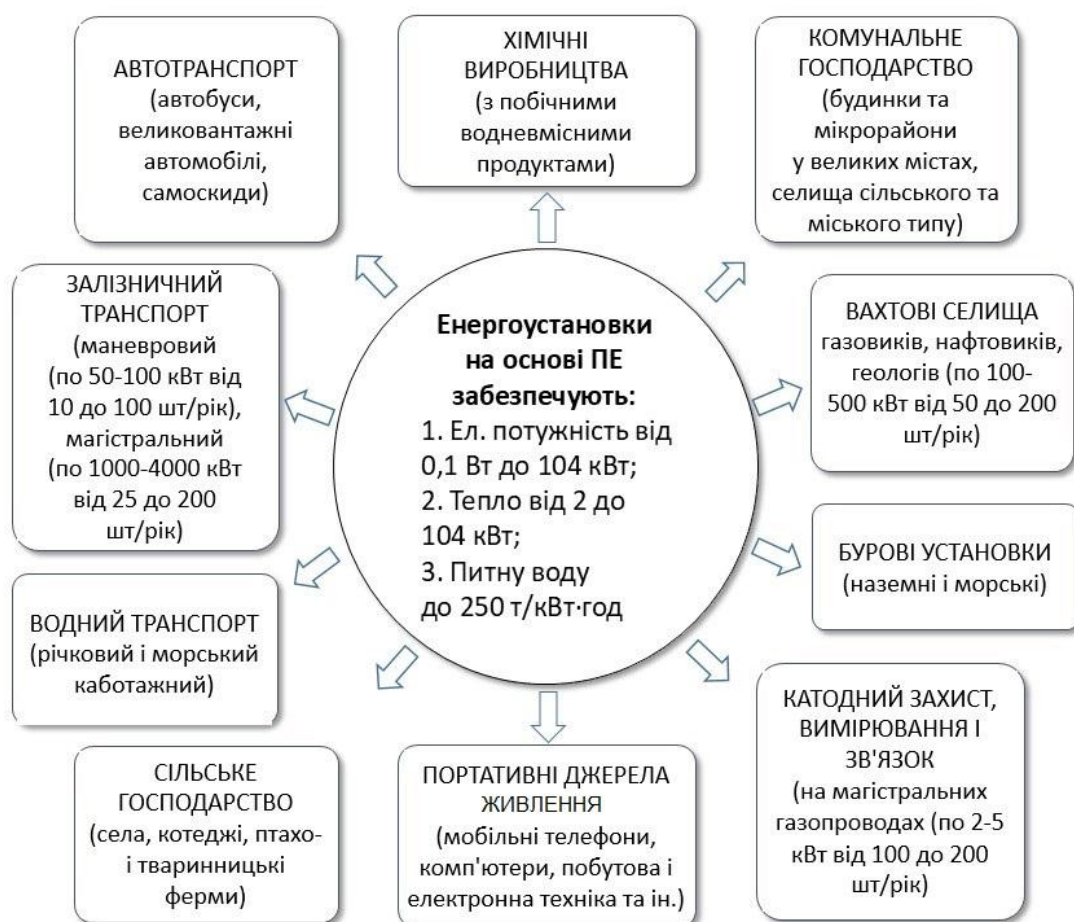


Рис.1.2. Области застосування паливних елементів

Значний інтерес викликають низькотемпературні паливні елементи завдяки привабливим експлуатаційним характеристикам, наприклад, можливості організувати картриджне живлення. До переваг паливних елементів з протонопровідною мембраною можна віднести простоту дизайну, можливість швидких стартапів [27-31].

1.2. Протонопровідні мембрани паливних елементів

1.2.1. Вимоги до протонопровідних мембран

Центральним елементом паливної комірки, який визначає продуктивність всього пристрою, є протонопровідна мембрана, тому створення високоефективних мембран є ключовим завданням при розробленні паливних комірок [32-39].

Мембрана у паливній комірці відіграє подвійну роль: проводить електрони від анода до катода й розділяє потоки палива і окисника. Також мембрана має бути ізолятором для електронів – вони не повинні проходити через неї. Для ефективного функціонування до протонопровідних мембран ставлять наступні вимоги:

- висока протонна провідність, яка залежить від типу функційних груп, наявних у мембрані. Як правило, у полімерний ланцюг вводять сильно іонні групи, такі як: сульфогрупи, фосфатні, четвертинні амонійні сполуки та/або слабо іонні групи: карбонільні, гідроксильні, аміногрупи. У випадках полімер-неорганічних матеріалів пориста структура мембрани сприяє протонній провідності; таку структуру можна створити введенням відповідних полімерних та неорганічних компонентів, методикою синтезу, також за допомогою іонообмінних груп;

- хімічна і електрохімічна стабільність в умовах середовища функціонування: стійкість до кислот і лугів у повному діапазоні рН, а також стабільність у сильних окиснювальних, відновних та гідролітичних середовищах, високий опір до продуктів окиснення, відновлення і гідролізу;

- механічна міцність і стабільність у робочому середовищі: мембрана не повинна втрачати механічної міцності як у сухому, так і в гідратованому станах та не змінювати свої розміри;

- хімічні властивості, сумісні із вимогами до МЕА: забезпечити низький прохід палива або кисню для максимальної ефективності роботи;

- висока здатність водопоглинання (утримання вологи при підвищеній температурі);

- термостійкість при робочих температурах: уникнення пересихання та пошкоджень для застосування при вищих температурних діапазонах;
- низька вартість.

Усі ці вимоги не у повній мірі задовольняються відомими на сьогодні матеріалами, тому існує широке поле для досліджень з метою вдосконалення існуючих і створення нових протонопровідних мембран. Саме від наявності стабільних мембран високої якості залежить можливість комерціалізації паливних елементів.

1.2.2. Механізм протонної провідності

Оскільки транспортні характеристики мембран визначаються їхньою структурою, важливим є дослідження морфології мембран – субмікрогетерогенного розподілу сульфокислотних груп та каналів, що їх сполучають. Великий вклад в уявлення про морфологічну структуру мембран Nafion зробив Т.Д. Гірке [40], запропонувавши для її опису кластерно-каналну модель. Згідно з моделлю Гірке допускається, що кластер має сферичну форму. Фіксовані іони розташовані по його периферії, що забезпечує мінімум поверхневої енергії. Протиіони нейтралізують заряд фіксованих іонів, утворюючи разом з ними подвійний електричний шар. Для спрощення Т.Д. Гірке і В.Й. Хсу допустили, що залежно від енергетичного стану є два типи води: “внутрішня” і “поверхнева” [41]. “Внутрішня” заповнює внутрішній об’єм кластера, а “поверхнева” входить до складу гідратних оболонок фіксованих іонів і протиіонів. У рамках цього підходу розглянуто і канали, що сполучають сусідні кластери. Було показано, що канали постійно утворюються і зникають, за образним висловом С.Ф. Тимашева, вони є “мерехтливими” [42]. З ростом концентрації фіксованих іонів і вмісту вологи у мембрані діаметр кластерів збільшується, а відстань між ними зменшується. При цьому проявляється тенденція до колапсу системи гідратованих кластерів у систему наскрізних пор-каналів.

Кластерно-канална модель Гірке згодом була піддана критиці [43], оскільки з її допомогою не вдавалось пояснити усіх експериментальних

результатів. С.Ф. Тимашевим [42] була запропонована канална модель структури перфторвуглеводневої мембрани. У відповідності до цієї моделі допускається наявність гребенеподібної періодичної шарової системи провідних пор (каналів), відстань між стінками яких складає 3-4 нм. У розвиток цієї моделі Ю.К. Товбін, Н.Ф. Васюткін і Ю.А. Дьяконов розробили тривимірну структурну модель перфторованої мембрани, згідно якої існують два види пор: щілиноподібні і циліндричні [44]. Перші утворені щільно упакованими ланцюгами полімера. Регулярна упаковка їх порушується перехідними областями, які можна представити як набір циліндричних пор меншого розміру. Роль цих пор аналогічна ролі міжкластерних каналів у моделі Гірке.

При описі транспортних процесів у мембранах на полімерній основі звичайно розглядають три механізми переносу: естафетний, вакансійний та сольватаційний [45, 46]. Вакансійний механізм передбачає міграцію рухомих іонів від одної фіксованої молекулярної групи до іншої за наявності “вакансії”. Естафетний механізм полягає у “виштовхуванні” іона, зв’язаного з фіксованою групою, “вільним” іоном, що знаходиться в каналі. “Виштовхнутий” іон переходить у провідний канал і “виштовхує” наступний, таким чином відбувається “естафета” перенесення. Сольватаційний механізм відповідає руху іонів у розчині.

У ряді робіт [47-50] було експериментально підтверджено, що перенесення протонів у мембранах типу Nafion здійснюється по іонних каналах, що містять воду. Дослідження морфологічної структури цих матеріалів методами малокутового розсіювання рентгенівських променів і нейтронів дозволило зробити висновок, що іонні канали формуються завдяки мікрофазовому розділенню між гідрофобним полімерним ланцюгом і гідрофільними сульфокислотними групами, які знаходяться в бічних ланцюгах.

Авторами [51] представлена структура мембрани Nafion у вигляді сітки кластерів діаметром ~ 4 нм, оточених групами $-\text{SO}_3^-$, які взаємно сполучені каналами діаметром ~ 1 нм (Рис. 1.3).

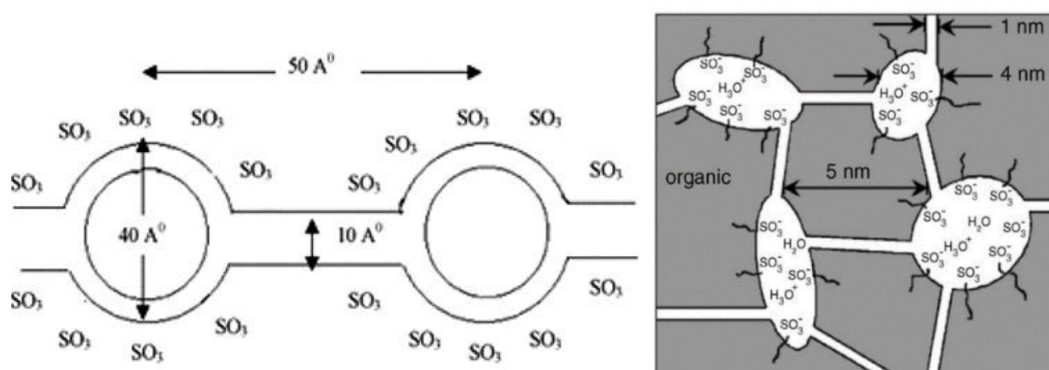


Рис.1.3. Схематичне зображення кластерної моделі структури мембрани

Отже, протонна провідність цього класу мембран залежить від вмісту води в іонних каналах, а тому температурний інтервал їхньої ефективної роботи є обмежений (до $\sim 90^\circ\text{C}$).

1.2.3. Класифікація ПЕМ. Основні види полімерних ПЕМ: способи синтезу, структура, властивості

Незважаючи на те, що інтерес до створення протонопровідних мембран триває вже протягом тривалого часу, основні розробки у цій галузі були здійснені в останні десятиліття. Використовувані у даний час мембрани паливних елементів можна класифікувати у три групи [27, 39]:

- полімерні;
- керамічні;
- органо-неорганічні.

В.В. Шілов і співавтори [52-54] створили керамічні високотемпературні протонопровідні мембрани шляхом золь-гель синтезу силікофосфатних нанокмполімерів. Такі мембрани характеризуються протонною провідністю порядку 10^{-3} См/см, високою термостабільністю, що дозволяє досягнути

високої ефективності функціонування Pt каталізатора внаслідок мінімізації ефектів його “отруєння” чадним газом, оскільки за високих температур десорбція CO стає значною. Пошуки у даному напрямі продовжуються [55]. Однак, технологічно процес одержання мембран є складним (значні енергетичні затрати на сушку, порошки ксерогелю необхідно спресовувати та ін.).

Найбільше поширення дістали полімерні поліелектролітні мембрани. Відомі на даний час матеріали для протонопровідних мембран на полімерній основі можна об’єднати у такі групи [56]:

- фторовані полімерні і композитні протонопровідні мембрани;
- поліконденсаційні матеріали;
- нефторовані композитні і гібридні матеріали.

Перша група протонопровідних матеріалів – це мембрани на основі функціоналізованих кислотними групами фторованих кополімерів. Фторовані основні ланцюги забезпечують високу термічну і хімічну стійкість, а наявність у структурі полімера кислотних груп (часто бічні ланцюги) забезпечує протонну провідність завдяки їхній дисоціації у водному середовищі. Найчастіше це сульфогрупи, які володіють сильнішою здатністю до дисоціації порівняно з фосфатними і карбоксильними [1, 57-59].

У 1966 р. фірма DuPont запатентувала протонопровідну мембрану на основі кополімера тетрафторетилену і перфторованого сульфовмісного мономера загальної формули:



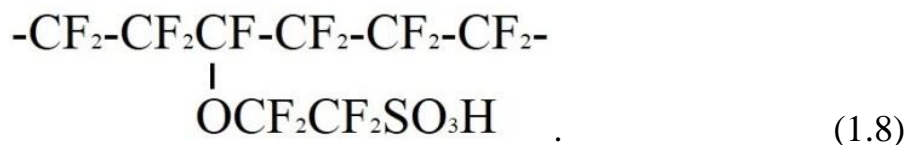
де Y = F або CF₃, R = F або C_mF_{2m+1} (m = 1-10), Z = F, OH, OMe, NH₂; n = 1-3.

Комерційна назва таких мембран Nafion. Матеріал Nafion володіє унікальною протонною провідністю, яка досягає 10⁻² См/см, стійкістю до окиснення, довговічністю, малою газопроникністю, він високотехнологічний [60]. Запатентовано декілька подібних за складом та властивостями перфторованих мембран: Flemion (“Asahi Glass Technology”), Aciplex (“Asahi

Chemical”), Dawlex (“Daw Chemical”) [61-63]. На сьогодні Nafion і його аналоги є найбільш відомі і вважаються найперспективнішими [64-74].

Однак, цей клас мембран не позбавлений недоліків. Як зазначалось вище, температурний інтервал їхнього використання у паливних елементах обмежений і складає до $\sim 90^{\circ}\text{C}$, при вищих температурах спостерігається пересихання мембрани. У той же час робочу температуру в паливних елементах доводиться піднімати до $\sim 120\text{-}140^{\circ}\text{C}$ для запобігання “отруєнню” Pt каталізатора на електроді домішками CO у водні. Крім цього, вартість цих мембран значна ($\$ 600\text{-}800$ за 1m^2), а виробництво токсичне. Також до недоліків мембран цього типу відноситься значний кроссовер метанолу, що унеможлиблює їхнє застосування у прямих метанольних паливних елементах.

З метою вдосконалення мембран Nafion дослідники модифікували бічні ланцюги і створили нову перфторовану мембрану Nuflon (1.8), яка характеризується вищою температурою склування порівняно з Nafion і робить можливим функціонування мембрани за вищих температур без руйнування [75, 76]:



С.Дж. Паддісон і співавтори [77] встановили, що число груп -CF_2 в основному ланцюзі мембран Nuflon впливає на утворення сітки вода – сульфокислотні групи через водневі зв’язки і приводить до збільшення числа молекул води, необхідної для функціонування протонного транспорту.

Дослідники випробовують різні способи модифікування мембран типу Nafion: введення в полімерну матрицю дисперсних неорганічних наповнювачів, модифікування матриці введенням полімерних систем, поверхневе модифікування.

Поширеним підходом до покращення характеристик мембран Nafion є модифікування їх неорганічними компонентами, спрямоване на підвищення

водоутримуючої здатності мембран і запобігання дегідратації за рахунок гідрофільності неорганічної складової. У роботі [78] співставлено вплив різних неорганічних модифікаторів (SiO_2 , SiO_2 + ФВК (фосфорновольфрамова кислота), Al_2O_3 , ZrO_2) на протонну провідність мембран залежно від водоутримуючої здатності модифікаторів і кислотно-основних властивостей їхньої поверхні. Підтверджена найбільша ефективність системи SiO_2 + ФВК у зв'язку з її власною кислотністю і великим числом кристалізаційної води у ФВК ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 36\text{H}_2\text{O}$). Автори [79-81] ввели в структуру мембран добавки високодисперсного TiO_2 , а також фторованого монтморилоніту і спостерігали покращення бар'єрних властивостей матеріалів без погіршення протонної провідності.

Спробу модифікувати Nafion-115® феноло-формальдегідною смолою здійснили автори [82]. Після введення у полімерну матрицю смола піддається сульфуванню. За рівнем протонної провідності такі мембрани не уступають Nafion-115®, а з точки зору проникності метанолу більше придатні для роботи в прямих метанольних паливних комірках. Варто відзначити і роботу [83], де описано модифікування Nafion дифузією полібензімідазолу. Встановлена можливість підвищення провідності до 50 % порівняно з чистим полімером і покращення бар'єрних властивостей щодо метанолу.

Для покращення фізико-хімічних властивостей мембран розроблено різноманітні способи поверхневого модифікування мембран Nafion і аналогів [84, 85]. У роботі [86] запропоновано модифікування поверхні мембран радіаційним прищепленням стиролу; автори [87] здійснили прищеплення у суперкритичному CO_2 із подальшим сульфуванням у концентрованій сірчаній кислоті. Дослідження одержаних прищеплених систем продемонструвало підвищення іонної провідності з одночасним підвищенням температури склування матеріалу мембрани порівняно з немодифікованим Nafion.

Спосіб модифікування протонопровідної мембрани на основі Nafion полімеризацією *in situ* катіонних мономерів, нанесених на поверхню, описано

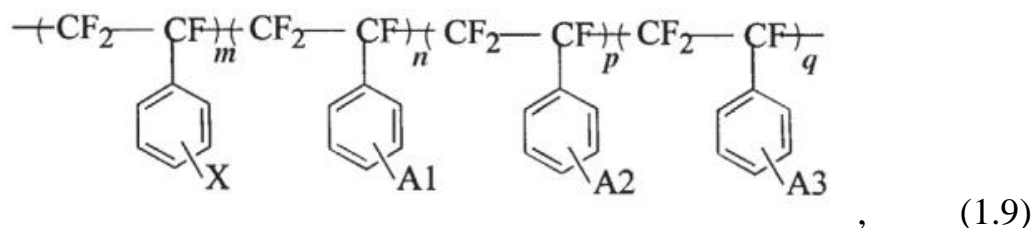
в [88]. Хімічне чи радіаційне ініціювання полімеризації мономерів приводить до утворення захисного шару і суттєвого підвищення опору мембрани.

Незважаючи на лідируюче становище на даний час перфторованих сульфовмісних мембран, поряд з різними варіантами модифікації мембран типу Nafion та його аналогів інтенсивно проводиться пошук альтернативних типів мембран.

До *другої групи* матеріалів для протонопровідних мембран відносять іоногенні поліконденсаційні матеріали, які отримують такими основними методами:

- пряме сульфування полімерів (часто це полімери з арильним скелетом, які випускаються промислово, – полістироли, полікарбонати, полісульфони);
- полімеризація сульфованих мономерів;
- співконденсація сульфоокислотних похідних з мономерами.

За останні роки з'явилося цілий ряд робіт, присвячених синтезу різноманітних за структурою протонопровідних поліконденсаційних матеріалів на основі полімідів [89, 90], полібензімідазолів [91], полівінілового спирту [92], поліарилефіркетонів [93, 94], поліфосфазенів [95] і т. ін. Наприклад, синтезовано сульфовані полістирен [96], полі(ефір-ефір-кетони) [97, 98], полі(ефір-ефір-кетон-кетони) [99]. Сульфований полі(стирен-ко-акрилонітрил), синтезований авторами [100], досягнув рівня протонної провідності 10^{-2} См/см при температурі 80°C. У [101] синтезували різні варіанти трифторстиренового протонопровідного кополімера:



де як мінімум 2 з m, n, p, q – цілі числа > 0 , $X = \text{SO}_3\text{H}$, $A1, A2, A3$ – алкільні чи галогенні групи, O-R , $\text{CF}=\text{CF}_2$, CN , NO_2 , OH .

Перспективними матеріалами для синтезу мембран паливних елементів вважають також гетероциклічні сполуки піразол, імідазол, триазол та ін. [102, 103].

Грунтовний аналіз наукових робіт із синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей мембран на основі поліконденсаційних полімерів зроблено в оглядах [2, 104, 105].

Зазначимо, однак, що більшість мембран на основі поліконденсаційних полімерів дещо уступає мембранам Nafion за рівнем протонної провідності.

Третю групу протонопровідних матеріалів для паливних елементів складають органо-неорганічні композити.

1.2.4. Полімер-неорганічні нанокompозитні мембрани

Велику групу протонопровідних матеріалів для паливних елементів складають органо-неорганічні композити, які володіють протонною провідністю. Комбінування полімерної та неорганічної складових досліджується багатьма групами дослідників для покращення експлуатаційних властивостей мембран [106-111].

Полімер-неорганічні мембрани можна одержати внаслідок **модифікування полімерних матеріалів неорганічними компонентами**. Цей підхід заснований на формуванні органо-неорганічних асоціативних систем, в яких відсутній ковалентний зв'язок між органічним полімером і неорганічною сіткою ("інкорпорування" в однорідну за хімічною будовою органічну полімерну матрицю кластерів неорганічного полімера, полімеризаційне наповнення). Такі системи також можуть мати властивості, типові для ковалентно зв'язаних систем. Асоціативна поведінка характерна для органо-неорганічних гібридів із специфічними взаємодіями (водневі зв'язки, іонні, π - π взаємодії) між органічним та неорганічним компонентами. У багатьох випадках інтенсивність таких взаємодій недостатня для гомогенізації системи і в органо-неорганічному композиті спостерігається фазове розділення з виділенням органічної фази. Однак, в ряді випадків змішування відбувається на мікрорівні з формуванням прозорих гібридних

нанокомпозитів. Слід відзначити, що експериментальних даних на даний час недостатньо для встановлення принципів спрямованої зміни фазової структури гібридних нанокомпозитів асоціативного типу.

Таке модифікування спрямоване на підвищення водоутримуючих властивостей мембран і запобігання їхній дегідратації, що досягається завдяки гідрофільності неорганічної складової і її здатності до зв'язування води. Це дозволяє знизити втрати води мембраною в умовах експлуатації за підвищених температур.

Важливу роль відіграє також зміна структури матеріалу, що впливає на рухливість іонів. Підвищення іонної провідності при формуванні твердих композиційних електролітів автори [112, 113] пов'язують із збільшенням на декілька порядків концентрації дефектів на границі розділу електроліта і допанта за рахунок сорбції на ньому частини рухомих іонів. З урахуванням цього важливою є така характеристика як спорідненість поверхні частинок допанта до протонів функційних груп, як правило, сульфогруп. Однак, при подальшому збільшенні вмісту допанта провідність може знижуватися, оскільки протони виводяться з процесу переносу.

Ще однією перевагою використання неорганічних наповнювачів вважають зменшення метанольного кросоверу. Крім цього, композитні мембрани, як правило, дешевші [114].

Як неорганічний наповнювач в основному використовують оксид кремнію, поряд з цим вводять і ряд інших добавок: оксиди алюмінію, цирконію, титану. Протонопровідні наповнювачі – фосфати та гетерополікислоти (фосфорно-вольфрамова, кремній-вольфрамова та ін.) підвищують протонну провідність матеріалу.

Популярними є дослідження впливу таких наповнювачів, як вуглецеві нанотрубки, наночастинки, нановолокна.

Зростає також популярність досліджень з використання оксиду графену як наповнювача композитних мембран [115]. Такі характеристики графену як висока провідність, висока механічна міцність, оптична прозорість,

гнучкість, дуже значна площа поверхні і унікальна двовимірنا структура зумовлюють інтерес багатьох дослідників. Хоча потрібно ще багато досліджень, його сумісність з багатьма полімерами і розчинниками збільшує потенціал графену для використання при виробництві мембран для паливних елементів. Так, у роботі [116] цей наповнювач був використаний для зменшення проникності метанолу. Крім того, модифікація мембрани типу Nafion 0,05 % оксиду графену привела до збільшення протонної провідності.

Наногібридна протонопровідна мембрана ОГ-g-СПЕЕК у роботі [117] синтезована на основі високосульфованого полі(ефір-ефір-кетону) (ПЕЕК), прищепленого на оксиді графену (ОГ). Під час тестування матеріал продемонстрував властивості, необхідні для одержання ПЕМ. Ці результати показують, що Nafion може служити тільки для покращення сумісності між мембраною і фазою каталізатора у МЕА, і тому можна сподіватися, що ОГ-g-СПЕЕК може бути успішним матеріалом для ПЕМПЕ.

Мембрани із кополімеру ПВС/СЯК, зшитого оксидом графену, володіють покращеними характеристиками, однак, експеримент проводився при надлишку ОГ [118]. Необхідні подальші дослідження з метою встановлення оптимального вмісту ОГ у даній полімерній матриці.

Автори [119] провели порівняння між мембраною, виготовленою методом напилення, і традиційною мембраною Nafion, виготовленою методом *solution casting* (вилиття розчину на підклад з подальшим випаровуванням розчинника), в обох мембранах наповнювачем був морденіт – 5 мас. %. Із СЕМ зображень видно, що використання мембрани, виготовленої методом напилення, дає більший ріст потужності прямому метанольному паливному елементі (ПМПЕ).

Композитна мембрана на основі полі(1,4-фенілен-ефір-ефір-сульфону), функціоналізована сульфаніловою кислотою (ПФЕЕС/СК), була модифікована інкорпуванням різного вмісту цеолітів, функціоналізованих сульфаною кислотою. Функціоналізація цеолітів була підтверджена ширококутовим розсіюванням рентгенівських променів і рентгенівською

фотоелектронною спектроскопією. Відповідність матеріалів вимогам, які висуваються до протонопровідних мембран паливних елементів, тестувалась різними методами, включаючи адсорбційні характеристики, іоно-обмінну ємність і протонну провідність. Результати порівняли з такими ж даними для комерційно доступної мембрани Nafion® 117. Висновок: показники синтезованих мембран є кращими, що створює потенціал для їхнього використання у паливних комітках [120].

Поряд із модифікуванням застосовують **нові підходи** до синтезу полімер-неорганічних мембран. Можна відзначити, наприклад, оригінальну роботу [121], у якій запропоновано одержувати мембрани із сульфованого полі(стирен-ко-аллілового спирту) (ПСАС) у присутності дигліциділового етеру-біс-фенолу А (ДГЕБФА) та 4,4'-діамінодифенілсульфону. Протонна провідність матеріалу є високою. Одержаний матеріал має структуру **напіввзаємнопроникної сітки**, що зумовлює його високу механічну міцність.

До переваг методу **радіаційної прищепленої полімеризації** відносять універсальність і екологічність. Склад і функціональність реагуючих речовин є добре контрольованими, між матрицею і наноструктурою встановлюються сильні міжфазові взаємодії. Недоліками даного методу вважають високу вартість реагентів, що задіяні в процесі, процес відносно новий, непростий і вимагає специфічних знань [122, 123].

Метод зшивання характеризується рядом суттєвих переваг: синтезовані таким чином мембрани демонструють покращені хімічні, термічні та механічні властивості порівняно з незшитими мембранами; їхня протонна провідність близька до провідності мембрани Nafion; набрякання мембран нижче, а міцність на розрив більша. Деякі з них можуть піддаватись подальшій переробці [124-129].

Метод **плазмової прищепленої полімеризації** є новою технологією, яка дозволяє зберегти структуру полімера і його функційні групи, тому хімічна стабільність виготовлених мембран є високою. Якість мембран вища

порівняно з аналогами, одержаними іншими методами. Цей метод можна застосувати як для модифікування вже існуючих мембран, так і для синтезу нових. Однак, він може застосовуватись при температурах, менших 100°C, ефективність прищеплення є низькою, необхідні подальші зусилля для підвищення продуктивності плазмово-прищеплених мембран [130-134].

Пряма полімеризація мономерів застосовується для одержання мембран з високою протонною провідністю і допустимим ступенем набрякання. Продуктивність паливних елементів з такими мембранами висока. Метод універсальний і може бути застосований для виробництва багатьох видів нових мембран. Для вибору мономерів необхідні всебічні знання про властивості мономерів [135-137]. Так, у роботі [136] автори успішно синтезували сульфований поліїмід аліфатичного типу з різною довжиною ланцюга, що складається з перилендіїмідних фрагментів, методом м'якого поліацилювання сульфодіаренового мономеру з мономерами аліфатичної перилендіїміддикарбоксильної кислоти. Одержані гнучкі і жорсткі мембрани характеризувались чітким мікрофазовим розділенням і відмінною протонною провідністю, при цьому зберігаючи відносно низький ступінь набрякання. Наприклад, для мембрани AL-SPI-10 при 80°C протонна провідність складала 162,2 мСм/см і ступінь набрякання складав 27%. Максимальна щільність енергії паливного елемента з цією мембраною складала 773,51 мВ/см² при 80°C.

Високу продуктивність мембран пояснюють поведінкою самоорганізації, зумовленою сильними π - π взаємодіями між перилендіїмідними фрагментами і гідрофільними взаємодіями сульфогруп.

Праналізувавши різні способи синтезу гібридних органо-неорганічних мембран, робимо висновок, що кожен з перелічених методів має певні обмеження. Зокрема, при введенні у полімер дисперсних частинок неорганічної природи може мати місце флокуляція або злипання частинок, нерівномірність розподілу їх у полімерній матриці. Значною мірою цих

недоліків можна уникнути при синтезі органо-неорганічних матеріалів методом золь-гель технології.

1.2.5. Застосування золь-гель технології у синтезі полімер-неорганічних мембран

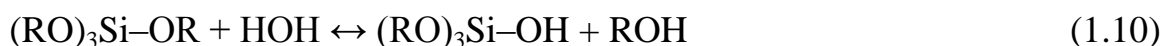
Золь-гель технологія, яка належить до сучасних нанотехнологій, дозволяє формувати частинки наповнювача на основі різних алкоксисиланових сполук. Важливою перевагою золь-гель методу є можливість одержувати матеріали із заданою структурою завдяки різним умовам проведення процесу [138].

Слід відзначити, що вихідні компоненти для синтезу золь-гель систем знаходяться у рідкому стані (в основному у вигляді водно-спиртових розчинів), тому золь-гель процеси відносяться до економічних і екологічно безпечних технологій. Технологічні операції, необхідні для здійснення синтезу, не вимагають великих затрат [40, 138-140].

Золь-гель технологія дозволяє створювати наноструктуру композитів *in situ* в процесі синтезу. Золь-гель процес включає дві основні реакції: гідроліз прекурсорів – алкоксисиланів – та наступну поліконденсацію гідролізованих частинок, що веде до утворення золю [141-143].

Хімічні перетворення, які відбуваються у золь-гель системах на основі алкоксисполук, можна описати трьома сумарними реакціями – гідроліз ↔ етерифікація (1.1), водна конденсація ↔ гідроліз (1.2), спиртова конденсація ↔ алкоголіз (1.3):

– гідроліз з утворенням силанолів



– конденсація з утворенням латентної води при взаємодії силанолів



– конденсація спирту при взаємодії силанолів з алкоксисполуками



де R – алкільні групи $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

Залежно від типу золю в системі відбуваються різні хімічні та фізичні процеси. Спочатку утворюються різні інтермедіати – мономери, олігомери – як лінійної, так і циклічної форми (Рис. 1.4).

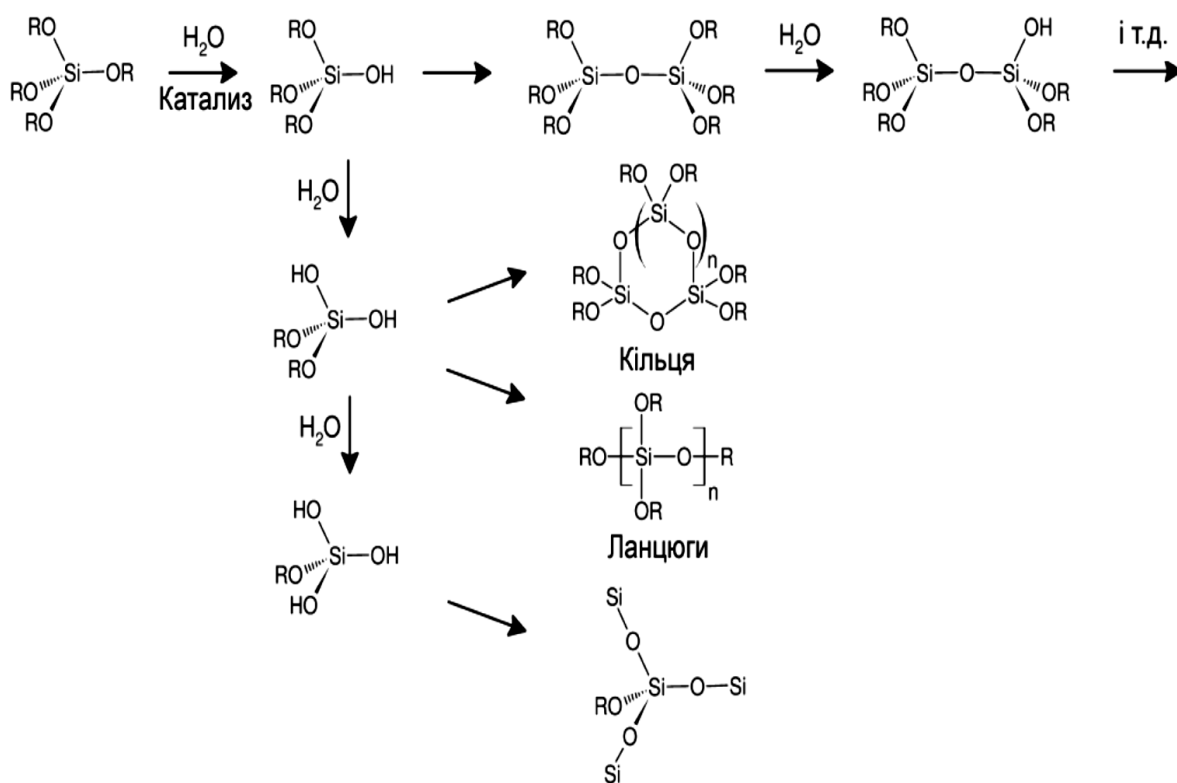


Рис.1.4. Етапи фундаментальних реакцій у золь-гель процесі на основі тетраалкоксисиланів (згідно з [144])

Формування гелів починається з утворення структури золю – росту агрегатів, які, з’єднуючись між собою, утворюють єдину структурну сітку. Коли цей кластер досягає макроскопічних розмірів і поширюється на весь об’єм золю, то вважають, що відбувся перехід золю в гель. Для таких гелів характерна наявність ковалентних зв’язків між молекулами, що утворюють “гігантський” кластер.

Основною перевагою золь-гель технології є можливість комбінувати фрагменти неорганічних і полімерних речовин на молекулярному рівні шляхом формування наночастинок неорганічного матеріалу безпосередньо в полімерній матриці і здійснювати цілеспрямований синтез нового класу

сполук – гібридних органо-неорганічних нанокompозитів. Структура таких полімер-неорганічних композитів є трьохфазною системою, що включає фази органічного полімера, неорганічного компонента та фазу, яка є продуктом взаємодії між органічним та неорганічним компонентами.

Надзвичайно важливим моментом є можливість спрямовано змінювати структуру синтезованих нанокompозитів, варіюючи природу і топологію прекурсорів золь-гель процесу, а також модифікаторів – органічних низько- і високомолекулярних речовин та неорганічних солей і кислот, які спеціально вводять у золь-гель систему. Гомогенізація і взаємодія стартових компонентів при дозріванні золів і гелів проходить на молекулярному рівні, внаслідок чого стають можливими більш інтенсивні взаємодії в золь-гель композитах порівняно з матеріалами, які одержують за традиційними технологіями.

Усі золь-гель процеси можна поділити на дві великі групи: процеси першого покоління, в результаті протікання яких одержують першу генерацію матеріалів – оксидні золь-гель матеріали, і процеси другого покоління, коли результатом синтезу є гібридні органо-неорганічні нанокompозити – нова генерація матеріалів.

Прекурсорами, які використовуються у золь-гель процесах, можуть бути алколяти або інші похідні Si, Ti, Al, Zr, Zn, Sr, Ge [145]. Найпоширенішим прекурсором золь-гель процесу є тетраетоксисилан – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Також використовують тетраметоксисилан, тетра-*n*-пропоксисилан, тетра-*n*-бутоксисилан, 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан та ін.

Підбір прекурсора є важливим завданням у синтезі органо-неорганічних нанокompозитів, оскільки стеричні і електронодонорні чи електроноакцепторні характеристики алкоксидних або органічних замісників, прикріплених до Si, у значній мірі визначають кінетику реакцій гідролізу і конденсації і, відповідно, структуру та властивості синтезованих матеріалів. Органічно модифіковані силікати ORMOSIL [146] або CERAMER [147] є

гібридними системами, в яких комбінуються кілька типів прекурсорів. Х. Шмідт і співавтори [146, 148] одержали силікатні продукти з унікальними властивостями при спільному використанні тетраалкоксисиланів з алкілзаміщеними і орґано-функційними алкоксисиланами. В принципі, такі гібридні системи дозволяють одержувати необмежене число хімічних і структурних модифікацій.

Відзначені особливості та переваги золь-гель технології дозволяють використовувати цей метод при синтезі протонопровідних мембран. Золь-гель методом одержали гібридні мембрани завдяки синтезу кремнеземних колоїдних частинок *in situ* у мембрані Nafion [149, 150]. Формування спільної полімер-кремнеземної сітки у таких композитах підвищує їхню механічну міцність і термостійкість.

У ряді робіт [151-154] мембрану Nafion модифікували введенням розчинів тетраалкоксисиланів з подальшим гідролізом, внаслідок чого утворювався діоксид кремнію. Одержані мембрани здатні ефективно функціонувати при температурах до 140°C, а їхня протонна провідність при цьому зростає із збільшенням вмісту SiO₂ на 10 - 12 %.

Згідно Дж. Ксі і ін. [155] гібридні мембрани Nafion/SiO₂, приготовані з використанням золь-гель методу, були успішно застосовані у ПМПЕ завдяки простому способу виготовлення і низькій проникності метанолу. Дана мембрана знижує кросовер метанолу, оскільки наявні у мембрані Nafion пори, (що і є головною причиною метанольного кросоверу), заповнюються наночастинками SiO₂ під час *in situ* золь-гель реакції ТЕОС.

М. Гуртекін і співавтори [156] одержали УФ-затверджену нанокompозитну мембрану золь-гель методом на основі 2-акриламід-2-метилпропансульфокислоти (АМПС). Як неорґанічний прекурсор був використаний ТЕОС, а як зв'язувальний агент – 3-метакрилоїлоксипропіл-триметоксисилан (МАПТМС). Для формування тривимірної сітки і покращення механічних і фізичних властивостей синтезованих гібридних мембран використовували зшивачі, такі як поліетиленглікольдіакрилат

(ПЕГДМА) і етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА). Конверсію полімеризації органічної частини досліджували фотодиференційною сканувальною калориметрією. Термічні і механічні властивості мембран були достатньо стабільними. Методом сканувальної електронної мікроскопії була встановлена морфологічна структура мембран. Протонна провідність нанокompозитної мембрани АМРС-20 / золь-гель-30 складала 0,138 См/см при 50°C. Селективність по відношенню до метанолу низька (фактор селективності 0,032), що задовольняє вимоги до мембран, які використовуються у прямих метанольних паливних елементах.

Р. Фу і співавтори [157] приготували серію ковалентно зв'язаних орґано-неорґанічних гібридних протонопровідних мембран для застосування у ПМПЕ за наступною процедурою: а) кополімеризація імпрегнованого стирену, *p*-вінілбензилхлориду і дивінілбензену у полівінілхлоридній плівці; б) реакція хлорметильних груп із 3-(метиламін)пропілтриметоксисилану; в) золь-гель процес в кислотних умовах; г) реакція сульфування. Одержані кополімерні ланцюги, переплітаючись з матрицею полівінілхлориду, утворюють структуру напіввзаємопроникних сіток, при цьому кремнезем ковалентно зв'язаний з кополімерами. Це забезпечує мембранам високу механічну міцність. Автори встановили, що із збільшенням вмісту кремнезему протонна провідність і водопоглинання зменшуються, а стійкість до окиснення збільшується. Зокрема, метанольна проникність значно зменшується за наявності кремнезему. Найбільша величина співвідношення протонної провідності до метанольної проникності – $13 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^{-3}$ – спостерігається для гібридної мембрани з 10 % кремнезему.

Складніші прекурсори золь-гель процесу використали у дослідженні [158]. Протонопровідну мембрану з низькою проникністю метанолу розробили, інкорпорувавши Nafion у ковалентно зшити сітку, що складалась із 4,4'-метилендіаніліну (МДА) і 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану (ГПМС). Гібридна мембрана була одержана кислотним гідролізом ГПМС. Міцний каркас із ковалентно зв'язаного кремнію сприяв високій протонній

провідності ($3,4 \cdot 10^{-2}$ См/см) і ультранизькій метанольній проникності ($1,1 \cdot 10^{-4}$ см²/с) порівняно з показниками Nafion-117® ($4,5 \cdot 10^{-1}$ См/см і $2,2 \cdot 10^{-6}$ см²/с) за цих умов.

Для вдосконалення твердості гібридних мембран на основі Nafion ці мембрани були модифіковані шляхом *in situ* золь-гель полімеризації ізопропоксиду титану з утворенням оксополімерів титану [159]. Впроваджений оксид титану збільшує водоутримуючі властивості гібридних мембран та покращує їхні механічні властивості. Цікаво, що додавання неорганічного наповнювача знижує хімічну деградацію мембрани. Однак, продуктивність модифікованої мембрани нижча, ніж немодифікованої. У цих системах, одержаних із застосуванням золь-гель методу, мусить бути досягнутий баланс між доброю дисперсністю неорганічних частинок та швидким транспортом води у мембрані через гідрофільні канали.

Золь-гель метод також дозволяє отримувати пористі неорганічні сітки, функціоналізовані протонними групами: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{COOH}$ і $-\text{OH}$. Цього можна досягнути завдяки дизайну гібридних прекурсорів, які містять функційні групи, що можуть брати участь у переміщенні протонів. Застосовуючи такі наповнювачі, можна синтезувати гібридні мембрани і на основі непровідних полімерів. У цьому підході функціоналізована пориста сітка повинна містити пов'язані між собою пори розміром 2-20 нм. Такий розмір пор корелює з розміром гідрофільних кластерів полімера [160].

Як бачимо, внаслідок золь-гель процесу, що веде до створення спільної органо-неорганічної структури наноконкомпозиту, можна досягати покращених характеристик гібридних органо-неорганічних мембран.

1.2.6. Використання водорозчинних мономерів для синтезу протонопровідних мембран

Останнім часом проводяться інтенсивні дослідження із використання водорозчинних мономерів для синтезу протонопровідних мембран паливних елементів [161]. Інтерес до цього класу матеріалів зумовлений необхідністю розроблення ефективних та водночас дешевих мембран.

Перевагою водорозчинних мономерів є їхні гідрофільні властивості, які забезпечують додаткову здатність утримувати воду, особливо при високій температурі та низькій вологості. При поєднанні з іншими мономерами саме вибір гідрофільного мономера є визначальним для запобігання нерівномірній або нестійкій морфології матеріалу, що призводить до незадовільних механічних властивостей.

До числа водорозчинних мономерів для синтезу ПЕМ відносяться такі мономери, що виробляються у промислових масштабах: акрилова кислота (АК), метилметакрилат (ММА), *p*-стиренкарбонова кислота (СКА), *p*-стиренсульфонова кислота (ССК), вінілсульфонова кислота (ВСК), 2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота (АМПС), 3-акриламід-3-метилбутанова кислота (АМБК) та ін. На основі цих та ряду інших мономерів одержують водорозчинні полімери, які можуть бути використані для виготовлення протонопровідних мембран після модифікації, у складі полімерних сумішей, взаємопроникних і напівпроникних полімерних сіток, а також зшитих полімерів.

Так, добре відомий і промислово важливий водорозчинний полімер поліетиленгліколь (ПЕГ) може бути трансформований через модифікацію кінцевих функційних груп полімерного ланцюга амінами, спиртами, тіолами, карбоновими кислотами. С. Янг та ін. вводили сегменти ПЕГ з модифікованими діаміном кінцевими групами ($M_w = 1000$) у сульфований поліїмід (СПІ) [162]. Результати показали, що мембрани СПІ з сегментами ПЕГ проявляють підвищені механічні властивості та термічну стабільність, а також кращу протонну провідність порівняно з Nafion при відносній вологості RH > 50 % і температурах 70 та 120°C.

Б. Пивовар та ін. дослідили ще один розповсюджений водорозчинний полімер – полівініловий спирт (ПВС) – для синтезу ПЕМ для ПМПЕ[163]. Встановлено, що ПВА є набагато кращим бар'єром для метанолу, ніж Nafion, завдяки щільній упаковці молекулярної структури, зумовленій між- та внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. Крім цього, з огляду на

високу механічну міцність і хімічну стійкість ПВС, він є зручним матеріалом для виготовлення ПЕМ. Однак, недоліком ПВС є значно нижча, ніж у Nafion, протонна провідність, тому в полімер необхідно вводити джерело протонів. З цією метою Л. Лі та співавтори [164] отримали мембрани ПВС, доповані фосфорно-вольфрамовою кислотою (ФВК).

Водорозчинний мономер АМПС не змішується з більшістю ліпофільних мономерів. Й. Шену та ін. вдалось синтезувати кополімер АМПС-ко-метилметакрилат (ММА) методом вільно-радикальної полімеризації ММА та АМПС у воді [165]. Отримана в результаті мембрана полі(АМПС-ко-ММА) виявила високу протонну провідність, а коефіцієнт її метанолапроникності значно нижчий, ніж у Nafion.

У низці робіт описано успішне впровадження водорозчинних полімерів у зшиті мембрани, які демонструють перспективні властивості для застосування у паливних елементах. Завдяки високій гнучкості та гідрофільності ці полімери є навіть кращими зшивальними агентами, ніж гідрофобні алкільні або ароматичні зшивники.

Зшиті мембрани ПВС були виготовлені з використанням різної кількості (5-30 мас. %) сульфоянтарної кислоти (СЯК) як зшивального агента для досягнення бажаних протонопровідних властивостей [166]. Отримані результати показали домінуючий ефект зшивання у мембранах ПВА/СЯК на їхні властивості: утримування води, протонну провідність та проникність метанолу. Таким чином, зшивальні агенти, що містять групи сульфо кислоти, відіграють визначальну роль у протонній провідності і одночасно виступають бар'єром для транспорту метанолу.

Синтезовані з водорозчинного мономера – (натрієвої солі стиренсульфонової кислоти-ко-вінілпіридину) (ССNa-4ВП) – із зшивальним агентом полімерні мембрани показали відмінну гідролітичну стабільність із незначними змінами у вазі (зниження на 1,9 %) та величині протонної провідності (з 7,1 до $5,5 \cdot 10^{-2}$ См/см) після 28 днів замочування у воді при 100°C [167]. Крім того, мембрани підтримували адекватну протонну

провідність ($> 10^{-2}$ См/см) через 120 год у високій концентрації реагента Фентона, і, таким чином, є значно хімічно стійкіші, ніж інші сульфовані полімери, які зазвичай розкладаються через 24-60 год. Оптимальна мембрана мала також приблизно в п'ять разів більшу селективність по відношенню до метанолу, ніж Nafion-117®.

1.3. Сучасні підходи до дизайну протонопровідних мембран

Відзначимо, що новими підходами до створення протонопровідних мембран є використання блок-кополімерів [168], іонних рідин [169], сумішей полімерів [170-171], різного роду нанопоповнювачів [172]. Пропонуються цікаві ідеї: використання взаємопроникних полімерних сіток [173], зшивання полімера під дією УФ опромінення [174], обробка ультразвуком [175].

Оригінальне дослідження провели автори [176]: мембрану для прямого метанольного паливного елемента приготували змішуванням полі(вініліденфториду) із сульфованим полі(ефір-ефір-кетон). Проникність метанолу через таку мембрану є значно нижчою, ніж у випадку мембрани Nafion, водночас протонна провідність є приблизно на тому ж рівні. Термічна стабільність одержаних мембран становить понад 250°C.

У роботі [177] інкорпоровано ПАР додецилбензенсульфонат натрію в матрицю сульфованого полі(ефір ефір кетону). Введення до 10 % ПАР різко зменшувало енергію активації протонного переносу, що приводило до значного збільшення протонної провідності мембрани. Порівняно з контрольним зразком синтезована мембрана демонструвала ріст протонної провідності на 78 % – від 0,051 См/см до 0,091 См/см, водопоглинання при цьому змінювалось від 38 % до 62 %. Така мембрана не змінювала властивостей протягом тривалого часу, що важливо при експлуатації в паливному елементі.

Останнім часом популярними стали розробки, у яких використовують вуглецеві одно- і мультистінні вуглецеві нанотрубки, рідкокристалічні полімери, функціоналізований графен [178-181]. Прикладом таких композитних мембран можуть бути мембрани, виготовлені на основі

полібензімідазолу і нефункціоналізованих багатостінних вуглецевих нанотрубок, доповані ортофосфатною кислотою [182]. Протонна провідність їх при температурі 180°C складала $7,4 \cdot 10^{-2}$ См/см. Мембрани були використані як електроліт у воднево-кисневому паливному елементі з Pt електродами без зволоження газів. Механічна стабільність композитних мембран при додаванні нанотрубок значно покращується: при наповненні 1 мас. % міцність на розрив на 32 % вища і модуль Юнга на 147 % вищі у порівнянні з початковим полімером.

Одночасне *in situ* введення і сульфурвання багатостінних вуглецевих нанотрубок (БСВНТ) з використанням сульфату калію і додецилбензенсульфонату натрію (СДБС) гідротермальним синтетичним шляхом було проведене для одержання сульфурованих графенових нанострічок, що підтверджено різними техніками характеристикації [181]. Нанокompозитні полімерні електролітні мембрани на основі сульфурованого полі(ефір-ефір-кетону) (СПЕЕК) і даних нанотрубок демонструють підвищену іоно-обмінну ємність (ІОЄ), протонну провідність і водопоглинання порівняно з вихідною СПЕЕК мембраною. Спостерігається також вища механічна стабільність цих композитних мембран. Цікаво, що СПЕЕК/сГНР композитні електролітні мембрани (0,1 мас. % сГНР) при тестуванні у ПЕМПЕ показують густину струму 840 мА/см^2 при 0,6 В порівняно з 480 мА/см^2 для вихідного СПЕЕК. Тест на твердість підтверджує, що композитні мембрани СПЕЕК/сГНР є твердими навіть після 200 год. випробувань при незначному кросовері палива, що дозволяє запропонувати їх застосування у майбутніх технологіях, включаючи паливні елементи з полімерним електролітом.

Блок-кополімери – це клас полімерів, для яких характерне поєднання властивостей різних полімерів завдяки мікрофазовому розділенню між різними за хімічною природою блоками, з'єднаними між собою ковалентними зв'язками. Мікрофазове розділення у блок-кополімерах залежить від хімічної структури різних блоків і від довжини індивідуальних

блоків. Зауважимо, що це не притаманно статистичним кополімерам і сумішам полімерів аналогічного складу. Для досягнення значної протонної провідності потрібно, щоб матеріал володів достатньою щільністю функційних груп; з іншого боку, велика кількість функційних груп веде до збільшення набрякання матеріалу, а це зумовлює втрату його механічної міцності, а у випадку прямого метанольного паливного елемента – до посилення проникнення метанолу. Морфологія блок-кополімерів забезпечує такі їхні переваги:

- формування іонопровідних каналів через мікрофазове розділення;
- зниження набрякання іонопровідних сегментів через оточення низьконабрякаючою фазою, що не містить сульфогруп;
- зменшення метанольної проникності у зв'язку із зниженням набрякання;
- висока механічна стабільність завдяки інертній матриці сегментів, що не містять сульфогруп.

Завдяки таким властивостям блок-кополімери є цікавим класом сполук для використання їх як протоннопровідних мембран. Одержують сульфовані блок-кополімери, як і сульфовані кополімери, двома способами: сульфуванням блок-кополімерів та синтезом блок-кополімерів з використанням мономерів, що містять сульфогрупи.

За першим способом найчастіше проводять часткове сульфування блок-кополімерів стирену (наприклад, фенольного кільця блок-кополімерів стирену). Таким кополімерам притаманна морфологія, що характеризується фазовим розділенням. Автори [183] здійснювали сульфування блок-кополімера стирен-етилен-бутилен-стирен в 1,2-дихлоретані за допомогою сульфувального агента – ацетилсульфату. Ступінь сульфування контролювали кількістю сульфувального агента. Протонна провідність різко зростала при ступені сульфування 15 моль %, проте одночасно зростала і метанольна проникність матеріалу.

У роботі [184] описана морфологія сульфованих блок-кополімерів полістирен-поліізобутилен-полістирен: спостерігали впорядковані гексагонально упаковані циліндри полістирену, дисперговані в матриці поліізобутилену. Як підтверджено трансмісійною електронною мікроскопією і малокутовим розсіюванням рентгенівських променів, відстань між циліндрами полістирену залишається незмінною при зростанні масової частки полістирену, у той час як діаметр циліндрів змінюється. Сульфовані зразки демонстрували ту ж морфологію і з тими ж розмірами, що й вихідні блок-кополімери, однак з дещо меншою впорядкованістю. Автори пояснили це нижчою мобільністю полістиренових сегментів у результаті впровадження іонних груп.

Структура і транспортні властивості сульфованого блок-кополімера стирен-етилен-бутилен-стирен у порівнянні із статистичним кополімером – сульфованим етилен-стиреном – досліджувалась авторами [185]. Було встановлено, що повністю сульфовані зразки обох кополімерів мають високу протонну провідність, порівняну з провідністю мембрани Nafion 117®. Результати аналізів методами малокутового розсіювання рентгенівських променів і нейтронів підтвердили наявність подвійної сітки гідрофільної і гідрофобної частин, що підтвердили результати транспортних вимірювань.

Дещо менш інтенсивно досліджується другий напрям одержання протонопровідних блок-кополімерів – на основі попередньо сульфованих мономерів. Цей метод має, однак, ту перевагу, що дозволяє краще контролювати як ступінь сульфонування, так і розподіл іонних груп у полімері.

У ряді робіт [186-188] описано приготування і властивості блок-кополімерів. Автори публікацій застосовували двоступеневу процедуру: спочатку синтезували сульфований блок-олігомер з ангідридними кінцевими групами, а далі додавали визначену кількість диангідриду 1,4,5,8-нафталантетракарбоксихільної кислоти і нессульфованих діамінів для регулювання величини іоно-обмінної ємності (ІОЄ). Як і очікувалось, водопоглинання та протонна провідність матеріалу знижувались із

зменшення значення ІОЄ. Анізотропна мікроструктура цих матеріалів формується гідрофобними доменами, впровадженими у безперервну іонну фазу, що встановлено дослідженнями SAHS і SAXS.

Грунтовні дослідження із синтезу та характеристики сульфованих мультиблок-кополімерів ароматичних амідів знаходимо у роботах Й. Мейера-Хаака і співавторів [189]. Одержували ці матеріали із терефталоїл хлориду, 4,4'-оксидіаніліну і 2,5-діамінобензолсульфоїкислоти. Властивості блок-кополімерів порівнювали із властивостями статистичних кополімерів того ж загального складу. Морфологія з фазовим розділенням, яка спостерігається у блок-кополімерів, приводить до покращення властивостей (збільшення водопоглинання і зменшення метанольної проникності) порівняно із статистичними кополімерами і мембранами типу Nafion. Наприклад, значення метанольної проникності було на порядок нижчим, ніж у мембрани Nafion 117®. Слід, однак, зауважити, що коефіцієнт дифузії протонів, а отже, і ефективність прямого метанольного паливного елемента (ПМПЕ) з мембраною з даного матеріалу були низькими. Крім того, ці матеріали не були стійкими за високих температур (135°C) у кислому середовищі.

Ці ж автори проводили ряд досліджень із синтезу та встановлення структурних особливостей блок-кополімерів поліефірсульфонів.

Робота [190] присвячена синтезу зшитих триблок-кополімерів – полістирен-блок-полі(гідроксиетилакрилат)-блок-полі(стиренсульфоїкислота) і полістирен-блок-полі(гідроксиетилакрилат)-блок-полі(сульфопропілмет-акрилат). Протонна провідність складала 0,049 См/см і 0,037 См/см відповідно для першого і другого блок-кополімерів за кімнатної температури, отже, одержані матеріали є перспективними для виготовлення протонопровідних мембран паливних елементів.

Новим альтернативним підходом до створення протонопровідних матеріалів є застосування іонних рідин – великого класу сполук, що являють собою низькотемпературні розплави органічних солей, які складаються з

об'ємних органічних катіонів і неорганічних або органічних аніонів. До специфічних властивостей іонних рідин відносять [191]:

- дуже широкий температурний інтервал рідкого стану ($> 300^{\circ}\text{C}$) та низьку температуру плавлення ($< 100^{\circ}\text{C}$);
- високу полярність;
- добру розчинювальну здатність щодо різних органічних, неорганічних, металоорганічних сполук і полімерів;
- нелеткість;
- нетоксичність, негорючість.

Останнім часом з'являються публікації про випробовування іонних рідин як активних компонентів протонопровідних мембран. У роботі [192] автори на основі полівінілхлориду приготували катіонообмінну мембрану, використавши іонну рідину – деканоат тетрадецилтригексилфосфонію – як пластифікатор. Використання іонної рідини привело до кращих результатів при тестуванні мембрани, зокрема, вдвічі зросло значення транспортного числа мембрани.

Іонно-рідинні полімери, у яких іони іонної рідини пов'язані з основним полімерним ланцюгом, виявились ефективними для одержання матеріалів з іонною провідністю. Так, автори [193] запропонували кополімеризацію іонних рідин для одержання іонопровідних полімерних плівок. Для синтезу таких структур використали наступні сполуки: катіонний мономер, що містить вуглеводневий спейсер між полімеризаційною групою і фрагментом іонної рідини та аніонний мономер, що містить літієву сіль бензолсульфокислоти на полієфірному кінці ланцюга. Електростатична взаємодія між катіонним і аніонним бічними ланцюгами сприяє покращенню механічних властивостей матеріалу. Провідність отриманих плівок залежить від їх температури склування T_g , яка знижується із зростанням вмісту катіонного мономера в кополімері. Даний підхід є зручним для одержання твердих полімерних електролітів на основі іонних рідин.

Іонно-рідинні полімерні гелеві електроліти, приготовані впровадженням гідрофільних $\text{EMI}^+\text{BF}_4^-$ і $\text{EMI}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ і гідрофобної $\text{VMI}^+\text{PF}_6^-$ (EMI^+ – 1-етил-3-метилімідазол; VMI^+ – 1-(1-бутил)-3-метилімідазол) іонних рідин у матрицю кополімера полі(вініліденфторид)/гексафторпропілен (ПВФ/ГФП), мають високу іонну провідність [194]. За кімнатної температури (22 - 23°C) для такого класу сполук іонна провідність складає 0,006 – 3,2 мС/см, а при 100°C зростає – 4,5 – 22,9 мС/см.

Останнім часом розвиваються методи синтезу нового типу низькотемпературних іонних рідин, здатних працювати в температурному інтервалі від – 65 до + 65°C. Спеціальна увага приділяється зниженню коштів та екологічним вимогам до синтезованих матеріалів і можливості розроблення на їхній основі полімерних матеріалів з високою іонною провідністю [195].

Все більш популярними стають мембрани з використанням біокомпонентів. Так, автори [196] виготовили гібридну мембрану для ПМПЕ шляхом впровадження поверхнево-функціоналізованих субмікросфер кремнезему полімеризаційним осадженням у хітозановій матриці. СЕМ аналізи показали, що субмікросфери можуть рівномірно розподілятися у хітозановій матриці завдяки міжфазовим взаємодіям полімер-частинка і частинка-частинка. Впровадження сульфованого і карбоксильованого кремнезему веде до зменшення частки вільного об'єму. Встановлена кореляція: чим менша частка вільного об'єму, тим вищий опір проникненню метанолу. Впровадження карбоксильованого кремнезему одночасно знижує метанольну проникність на 63 % і збільшує на 40 % протонну провідність порівняно з чисто хітозановою мембраною.

У роботі [197] синтезовано поліелектролітні мембрани на основі Nafion і біо-функціоналізованого монтморилоніту (БММТ) з хітозановим біополімером. Наявність 10 мас. % БММТ у наногібридній мембрані знижує метанольну проникність до $5,72 \cdot 10^{-8}$ см²/с, що є співмірним з величиною $2,00 \cdot 10^{-6}$ см²/с для Nafion 117®. Мембрана з наповненням БММТ 2 мас. %

володіла високою протонною провідністю – 0,08 См/см і низькою метанольною проникністю – $8,37 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Удосконалення транспортних властивостей пояснюють електростатичними взаємодіями між аміногрупами хітозану і сульфогрупами Nafion [197, 198].

1.4. Висновки з літературного огляду. Обґрунтування вибору теми дослідження

Розроблення нових типів протонопровідних мембран є актуальною проблемою, що безпосередньо пов'язана із завданням вдосконалення технології паливних елементів як альтернативних екологічно чистих джерел енергії.

Огляд літератури з даної тематики показує надзвичайно велике зацікавлення дослідників, що виявляється у зростаючій кількості публікацій, які демонструють значні успіхи вчених у створенні протонопровідних мембран. Проводяться фундаментальні роботи, в яких розглядаються механізми, пропонуються моделі іонної провідності та їх теоретичне обґрунтування, а також способи та шляхи впровадження розроблених матеріалів у виробництво. Водночас у згаданому науковому напрямку є ще багато як теоретичних, так і прикладних проблем, які потребують дальшого дослідження. Це, зокрема, взаємозв'язок структура – властивість матеріалу, особливості синтезу наноматеріалів та ін.

Наукові матеріали, опубліковані у статтях з питань одержання, властивостей і використання протонопровідних мембран, висвітлюють необхідність створення мембран, альтернативних до комерційних мембран типу Nafion, які були б високоефективними, у той же час зберігали б міцність, хімічну і термічну стабільність і високу протонну провідність в області температур $> 80^\circ\text{C}$, а також володіли б підвищеною стійкістю до метанольного кросовера. Разом з тим ставиться завдання зменшення затрат на виробництво мембран. Пропоновані процеси повинні бути екологічними, відповідати принципам “зеленої хімії”.

Серед різноманітності підходів до вдосконалення існуючих та створення нових матеріалів з комплексом властивостей, необхідних для успішного використання їх як мембран у паливних елементах, відзначимо підхід, пов'язаний із синтезом гібридних органо-неорганічних матеріалів. Цей напрям є менш досліджений порівняно з модифікацією мембран Nafion і синтезом полімерних матеріалів, однак, він є перспективним, оскільки поєднання полімерного і неорганічного компонентів забезпечує можливість досягнення необхідних властивостей матеріалу. Гібридна структурна організація органо-неорганічних композитів зумовлює морфологію, що характеризується наявністю каналів для протонного транспорту.

Виходячи з аналізу літературних даних, нами було поставлено завдання розробити метод синтезу і провести дослідження властивостей нових протонопровідних мембран на основі полімерних та органо-неорганічних матеріалів з використанням золь-гель технології, яка володіє рядом переваг: дозволяє одержувати однорідні матеріали, є економічною та екологічною. Застосування золь-гель технології відкриває багато можливостей впливу на структуру, а, відповідно, і властивості сформованих матеріалів.

Для синтезу мембран вибрано доступні недорогі мономери, зокрема, водорозчинні, які на даний час ще недостатньо широко досліджуються. Використання цих матеріалів дозволить зробити процес виготовлення мембран простішим, нетоксичним, менш енергозатратним, а одержані матеріали дешевшими від існуючих аналогів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Виготовлення зразків мембран

2.1.1. Характеристики вихідних речовин

Для синтезу полімерів та органо-неорганічних композитів використовували мономери (Табл. 2.1):

– акрилонітрил (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини ≥ 98 %, використовували без додаткової очистки: М.м. 53,06; d^{20} 0,806; n_D^{20} 1,391; $t_{пл}$ -83°C ; $t_{кип}$ 77°C ;

– акриламід (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини ≥ 99 %: М.м. 71,08; d^{20} 1,122; $t_{пл}$ $82-86^{\circ}\text{C}$; $t_{кип}$ 215°C ;

– акрилова кислота (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини ≥ 99 %: М.м. 72,06; d^{20} 1,050, $t_{пл}$ 13°C ; $t_{кип}$ 141°C ;

– 3-сульфопропілакрилату калієва сіль (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини ≥ 98 %: М.м. 232,30; $t_{пл}$ 302°C ;

– 2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини ≥ 98 %, М.м. 207,25; $t_{пл}$ 195°C ;

– натрієва сіль стиренсульфонової кислоти (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини ≥ 90 %,: М.м. 206,19; $t_{пл}$ 300°C .

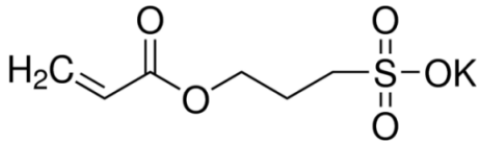
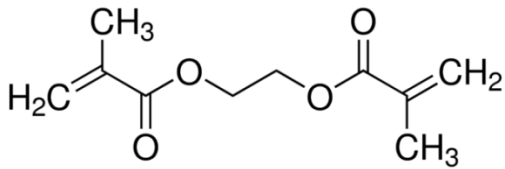
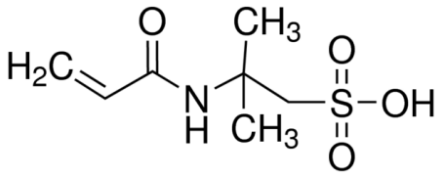
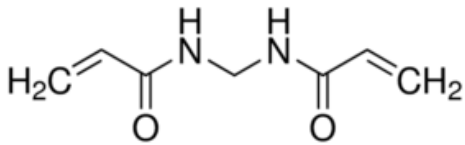
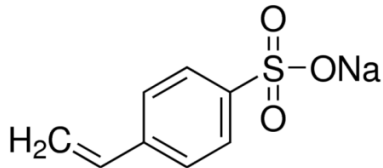
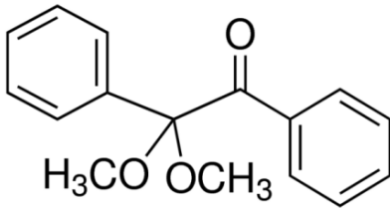
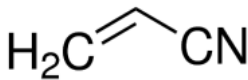
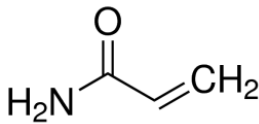
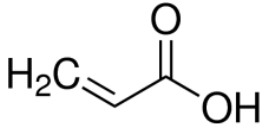
Для формування сітчастої структури композитів використовували зшивальні агенти:

– *N,N'*-метиленбісакриламід (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини ≥ 99 %; М.м. 154,17; $t_{пл}$ 300°C ;

– етиленглікольдиметилакрилат (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини ≥ 99 %; М.м. 170,16; n_D^{20} 1,453; d^{25} 1,210; $t_{кип}$ $66-68^{\circ}\text{C}$.

Для синтезу полімер-неорганічних композитів методом стаціонарної фотоініційованої кополімеризації був використаний фотоініціатор 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651) (Fluka), вміст основної речовини ≥ 98 %; М.м. 156,3; d_4^{20} 1,210; $t_{пл}$ $67-71^{\circ}\text{C}$.

Реагенти, використані для формування полімерної матриці

Акрилові сульфовмісні мономери		Зшивальні агенти:	
 <p>3-сульфопропілакрилату калієва сіль (СПАК)</p>	 <p>Етиленглікольдиметилакрилат (ЕГДМА)</p>		
 <p>2-акриламід-2-метил- пропансульфонова кислота (АМПС)</p>	 <p><i>N,N'</i>-метиленбісакриламід (МБА)</p>		
 <p>Натрієва сіль стиренсульфонової кислоти (CCNa)</p>	<p>Фотоініціатор IRGACURE 651:</p> 		
Акрилові мономери для формування полімерної матриці:			
 <p>Акрилонітрил (АН)</p>	 <p>Акриламід (ААм)</p>	 <p>Акрилова кислота (АК)</p>	

УФ-спектр поглинання даного фотоініціатора характеризується двома максимумами, перший з яких зумовлений поглинанням фенільної групи в області $\lambda < 300$ нм ($\pi - \pi^*$ перехід), а другий – в області поглинання карбонільної групи 310 - 340 нм як результат $n - \pi$ переходу (Рис. 2.1).

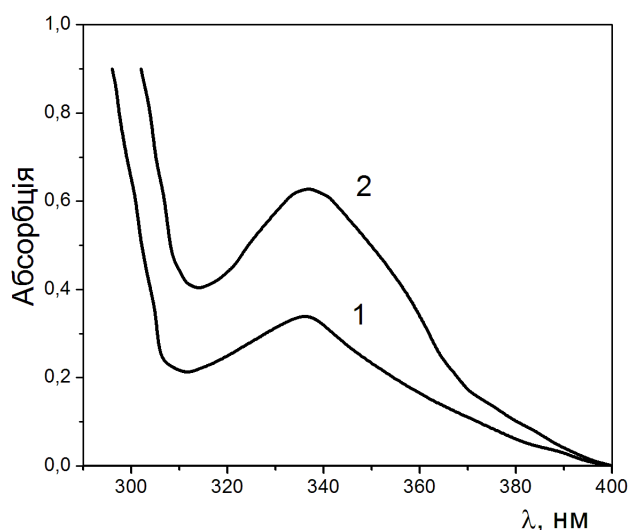
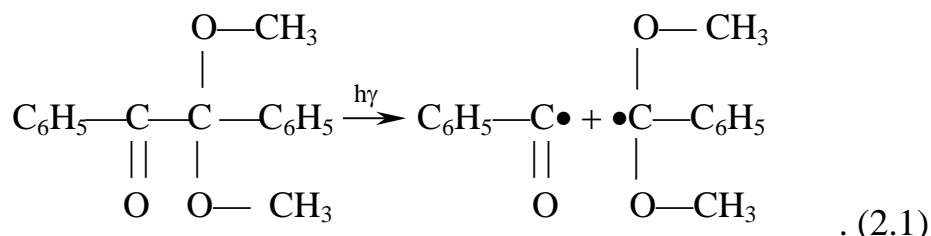


Рис. 2.1. Спектр поглинання фотоініціатора IRGACURE 651 за концентрацій: 0,05 (1), 0,10 (2) мас. % (розчинник – хлороформ)

Авторами роботи [199] методом ЯМР (^1H та ^{13}C) встановлено, що фотоліз ініціатора проходить за α -механізмом з утворенням бензоїл- та бензоїлкетального радикалів (2.10), а також виявлено утворення метильного радикалу з бензоїлкетального:



Як прекурсор золь-гель процесу використовували тетраетоксисилан (тетраетилефір ортосиліцієвої кислоти) (ТЕОС) (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини – $\geq 99\%$; М.м. 208,33; $t_{\text{пл}} -82^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} 169^\circ\text{C}$; $d^{20} 0,9335$; $n_D^{20} 1,3830$.

Як розчинник використовували етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини – $\geq 99,8\%$; М.м. 46,07; $t_{\text{пл}} 114,6^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} 78,4^\circ\text{C}$; $d^{20} 0,789$; $n_D^{20} 1,3614$.

Як каталізатор золь-гель переходу використовувалась ортофосфорна кислота H_3PO_4 (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини – $\geq 85\%$; М.м. 98,00; $t_{\text{пл}} 42,35$; $t_{\text{кип}} 158^\circ\text{C}$; $d^{20} 1,6$.

Для промивання плівок та визначення вмісту гель-фракції використовували ацетон (Sigma-Aldrich Chemical Co.), вміст основної речовини – $\geq 99,5\%$; М.м. 98,00; $t_{\text{пл}} -94^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} 56^{\circ}\text{C}$; $d^{20} 0,791$.

2.1.2. Методики приготування золь-гель систем

Золь-гель систему (ЗГС) готують змішуванням прекурсора ТЕОС, етилового спирту, дистильованої води і фосфорної кислоти у співвідношеннях, наведених у Табл. 2.2 [200]. Даний алкоксисилан нерозчинний у воді, тому його розчиняють у водно-спиртовому розчині. Ортофосфорна кислота використовується як каталізатор процесу гідролізу ТЕОС. Розчини готують на водяній бані при постійному перемішуванні на магнітній мішалці (500 об/хв.) за температури 50°C до повної гомогенізації (протягом 20 хв.).

Таблиця 2.2

Склад вихідної суміші реагентів ЗГС

Компонент	ТЕОС	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_3PO_4	H_2O
Вміст				
Мольне співвідношення, мол. част.	1	4	1,8	2
Масове співвідношення, %	29,4	26,6	27,9	16,1

2.1.3. Синтез зразків полімерних і полімер-неорганічних нанокompозитних мембран

Для синтезу гібридних полімер-неорганічних нанокompозитів на основі акрилових мономерів та золь-гель систем використовують метод радикальної фотоініційованої полімеризації *in situ* – мономери кополімеризують з одночасним проведенням золь-гель процесу системи на основі ТЕОС, введеної у полімеризаційну композицію до початку гелеутворення. Склад вихідних композицій для одержання полімер-неорганічних композитів варіюється. Крім того, до складу полімеризаційної суміші вводять фотоініціатор і для створення тривимірної структури – зшивальний агент. Фотозатвердження композицій здійснюють за допомогою багатолампового

поперечного лінкера BIO-LINK® (BLX-365, Witec AG, Швейцарія), оснащеного п'ятьма ультрафіолетовими лампами (8 Вт, вихід 0,8 Вт) при ультрафіолетовому світлі з довжиною хвилі 365 нм. У результаті формується гібридна полімер-неорганічна структура матеріалу.

Приготування органо-неорганічного нанокомпозиту відбувається наступним чином. Для синтезу полімерної матриці потрібно приготувати два розчини: водорозчинних мономерів та нерозчинних у воді реагуючих речовин. До водного розчину водорозчинних компонентів (ААм/АК, СПАК, зшивальний агент) поступово додають акрилонітрил, в якому розчинений фотоініціатор. Отриману суміш перемішують на магнітній мішалці (500 об/хв.) протягом 35 хв. Окремо готують реакційну суміш золь-гель системи. Розчин прекурсора після гомогенізації до початку гелеутворення додають до розчину мономерів у відповідній кількості. Після цього всю суміш поміщають у скляну форму (50 × 20 × 0,15 мм) і покривають скляною пластинкою для запобігання доступу кисню повітря, який є інгібітором полімеризації. Композиції піддають УФ-опроміненню з використанням лінкера за кімнатної температури з потужністю випромінювання 15 Дж × см⁻².

Одержані тонкі плівки (товщина фотозатверджених мембран за СЕМ вимірюваннями 100-150 мкм) відділяють від форми, відмивають у воді і ацетоні з метою видалення непрореагованих речовин, після цього плівки просушують у сушильній шафі при температурі 50°C до постійної маси.

2.2. Визначення гель-фракції полімерів

Екстракцію розчинної фракції проводили в апараті Сокслета в органічному розчиннику (ацетоні) протягом 12 год.

Гель-фракцію визначали за формулою:

$$\Gamma = (m_{\text{plex}}/m_{\text{pl}}) \cdot 100 \%, \quad (2.2)$$

де m_{plex} – маса плівки після екстракції; m_{pl} – маса наважки плівки [200].

2.3. Реологічний метод визначення в'язкості золь-гель систем

Реологічну поведінку золь-гель систем на основі ТЕОС досліджували за допомогою ротаційного віскозиметра RHEOTEST 2.1 (VEB MLW, Німеччина). Розчини термостатували у водяній бані, підключеній до рідинного циркуляційного термостату. Для досліджуваного розчину золь-гель прекурсора знімали залежність між напругою зсуву τ і швидкістю зсуву D_r . Збільшення швидкості зсуву досягалось збільшенням швидкості обертання вимірювального циліндра шляхом переключення редуктора.

Динамічну в'язкість визначали за співвідношенням:

$$\eta = \tau / D_r, \quad (2.3)$$

де η – динамічна в'язкість (Па·с), τ – напруга зсуву (Па), D_r – швидкість зсуву (с⁻¹).

2.4. Лазерна інтерферометрія

Даний метод дослідження застосовують для вивчення стаціонарної кінетики фотоініційованої полімеризації. Як джерело інтегрального УФ-освітлення використовують газорозрядну ртутно-кварцову лампу ДРТ-400, для якої характерні два максимуми енергії випромінювання при 310 нм і 360 нм на кривій відносного розподілу інтенсивності.

Експеримент проводять наступним чином. Досліджувану композицію розміщують на термостатованій підкладці під покривним склом товщиною 0,15 мм, яке в незначній мірі спотворює інтегральний спектр УФ-освітлення лампи ДРТ-400 в області $\lambda > 320$ нм. За допомогою гвинтів у кварцовому склі регулюють відбиття зондуючого променя лазера з довжиною хвилі $\lambda = 633,1$ нм для отримання інтерферометричних смуг у фотоприймачі. Сигнали з фотоприймача подаються на підсилювач малих струмів і фіксуються автоматичним потенціометром.

У процесі фотополімеризації зменшується товщина шару фотокомпозиції, а її поверхня переміщується за час t , що приводить до зміни різниці ходу променів, і, відповідно, до зміни різниці фаз променів у точці

інтерференційної картини, що фіксується фотоприймачем і записується на діаграмній стрічці потенціометром у вигляді інтерферограми.

Усадку або контракцію (H_t) шару фотокомпозиції в момент часу t визначають за формулою:

$$H_t = \lambda \varphi_t / (4 \pi \cos \gamma), \quad (2.4)$$

де $\lambda = 633,1$ нм – довжина хвилі лазерного променя, φ_t – різниця фаз променів, відбитих від допоміжного кварцового скла і поверхні фотокомпозиції, $\gamma = \pi/4$ – кут падіння променя лазера на поверхню фотокомпозиції.

У ході експерименту визначають біжучу (H_t) та гранично досяжну (H_0) (при $t \rightarrow \infty$) усадку шару композиції, що полімеризується, при сталому опроміненні. Відношення біжучої до гранично досяжної усадки приймають за відносну інтегральну глибину полімеризації або конверсію (ступінь перетворення мономера):

$$P = H_t / H_0. \quad (2.5)$$

Результати експерименту описуються інтегральними кінетичними кривими у координатах *конверсія P – час t* та їхніми диференціальними анаморфозами.

Абсолютна похибка вимірювання лінійної усадки композиції складає $2,24 \cdot 10^{-7}$ м. Відносна похибка експерименту змінюється залежно від товщини плівки і складає 2-10 %. Статистичний аналіз експериментальних кінетичних кривих проводився з використанням комп'ютерної програми ORIGIN. З метою збільшення точності експериментальних даних одержували три – шість кінетичних кривих для кожних умов експерименту, які усереднювались у формі однієї кінетичної кривої. Це пов'язано з флуктуаційною чутливістю процесу полімеризації, особливо на стадії автоприскорення і росту полімерного ланцюга [201].

2.5. Сканувальна електронна мікроскопія і енергодисперсійний аналіз

Морфологію поперечного перерізу синтезованих полімерних та органо-неорганічних матеріалів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) із застосуванням приладу NEON 40 FIB-SEM (CarlZeiss AG, Німеччина). Для одержання знімків поперечного перерізу дегідратовані зразки спочатку фракціонувались, а потім поміщалися в рідкий азот. Зразки фіксували до алюмінієвого тримача за допомогою двосторонньої провідної мідної стрічки. Для того, щоб уникнути накопичення заряду під електронним пучком, перед зніманням зразки покривались 3 нм шаром платини. Вторинні електронні зображення отримували з прискоренням напруги 5 кВ, використовуючи детектор SE2 [200].

Елементний мікроаналіз був проведений з допомогою енергодисперсійного рентгенівського спектрометра INCA Energy 350. Локальний рентгеноспектральний аналіз базується на використанні характеристичного спектра рентгенівського випромінювання елементів, що входять до складу зразка, та дозволяє визначати розподіл елементів у зразку. Під час ЕДС аналізу зразок бомбардується пучком електронів, при зіткненні якого з атомами елементів зразка випромінюються вторинні електрони і рентгенівські промені. Рентгенівське випромінювання є характеристичним для кожного елемента періодичної системи. Аналіз отриманого спектра дозволяє визначати елементи в зразку.

2.6. Трансмісійна електронна мікроскопія

Знімки TEM без та з використанням енергетичного фільтра (ЕФТЕМ) були одержані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа Libra 120 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Німеччина), який працював при 120 кВ і був обладнаний фільтром енергії типу Omega. Зразки для TEM досліджень готувались ультрамікротомуванням мембрани, вставленої в епоксидну матрицю. Одержували плівки товщиною ~ 100 нм. Ці плівки

розміщувались на порожні вуглецеві TEM решітки (PANO GmbH, Німеччина). ЕФТЕМ зйомка проводилась методом трьох вікон з використанням ширини вікна 20 еВ. Для елементного мапування були використані К-іонізуючі краї С і О та L₂₃-іонізуючий край Si.

2.7. ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетворенням

Склад і хімічна структура мембран аналізувались з використанням ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетворенням. Спектри мембран були записані в діапазоні довжин хвиль 600 – 4000 см⁻¹ з роздільною здатністю 4 см⁻¹ з використанням FTIR (Microscope Hyperion 2000 Bruker, Німеччина), обладнаним МСТ-детектором і АТР-об'єктивом, приєднаним до FTIR спектрометра Vertex 70 (Bruker, Німеччина). Для аналізу і порівняння даних спектри були нормалізовані за відношенням до смуги постійної складової (1183 см⁻¹, валентне коливання S–O в калієвій солі 3-сульфопропілакрилату, метод внутрішнього стандарту).

2.8. Термогравіметрія і диференційний термічний аналіз

Термічну поведінку полімерних і органо-неорганічних матеріалів досліджували комплексним термогравіметричним і диференційно-термічним аналізом зразків на TA Instruments Q-5000 (США) та на Derivatograph Q-1500D (Paulik-Paulik-Erdey) з реєстрацією аналітичних сигналів за допомогою комп'ютера у відповідному діапазоні температур. Даний метод полягає у вимірюванні втрат маси зразком у міру його безперервного нагрівання і надає детальну інформацію про фізико-хімічні процеси, температуру та інтенсивність їхнього протікання.

Аналіз проводили у динамічному режимі – швидкість нагрівання зразків складала 10°C·хв⁻¹ в атмосфері азоту/повітря, діапазон температур – від температури навколишнього середовища до 800°C. Як стандарт використовували оксид алюмінію. Маса зразків становила 200-300 мг.

2.9. Диференційна сканувальна калориметрія

Для визначення температури склування (T_g) отриманих композитів застосовано метод диференційної сканувальної калориметрії з використанням DSC Q2000, TA Instruments (США). Під час аналізу проведено два цикли нагрівання сухих зразків від -80 до 150°C зі швидкістю 10°C хв^{-1} в атмосфері азоту. При першому циклі нагрівання відбувається виділення залишків розчинників, тому для визначення T_g використано криву другого циклу нагрівання. Значення T_g розраховано як середня точка зміни ΔC_p . Похибки визначення температури склування та стрибка теплоємності не перевищують 2 %.

2.10. Динамічний механічний аналіз

В'язкопружну поведінку отриманих зразків вивчали методом ДМА, використовуючи динамічний механічний аналізатор Q800 (TA Instruments, США). Дослідження проводили в інтервалі температур $20 - 200^\circ\text{C}$ у режимі розтягання при частоті вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц. Швидкість нагрівання становила 3 град/хв.

Температури переходів і температуру склування (T_g) композицій визначали за положенням максимуму на температурній залежності тангенса кута механічних втрат:

$$\tan\delta = E''/E', \quad (2.6)$$

де δ - фазовий кут між прикладеним напруженням і результуючою напругою, E' - модуль пружності, E'' - модуль втрат.

Модуль пружності в склоподібному стані при температурі 25°C (E'_{T25}) і в області рівноважного високоеластичного стану $E_{e.e.}$ визначали з температурних залежностей E' . Похибка визначення пружних модулів не перевищує 1 %.

2.11. Визначення вільної поверхневої енергії

Для визначення складових поверхневої енергії за методикою [202] проводили виміри крайового кута змочування поверхні двома рідинами – гліцерином та дийодметаном. Зразки термостатували за температури 293 К протягом 15 хв. для встановлення рівноваги, після чого заміряли розміри п'яти крапель і визначали усереднений кут змочування.

Оцінку складових поверхневої енергії полімерних та органо-неорганічних плівок проводили за рівнянням Оуенса-Вендта:

$$1 + \cos \theta = 2 \left[\frac{(\lambda_s^d)^{0,5} \cdot (\lambda_l^d)^{0,5}}{\lambda_l} + \frac{(\lambda_s^h)^{0,5} \cdot (\lambda_l^h)^{0,5}}{\lambda_l} \right], \quad (2.7)$$

де λ – поверхневий натяг, мН/м; нижні індекси належать до поверхневих натягів твердого тіла (s) та рідини (l); верхні індекси d , h позначають складові дисперсійного (Лондонівського) та водневого зв'язування, відповідно; θ – крайовий кут змочування.

Підставляючи значення вимірних кутів змочування поверхні мембрани двома рідинами у рівняння (2.7) і розв'язуючи систему двох рівнянь, одержуємо значення дисперсійної та водневої складових поверхневої енергії і сумарну поверхневу енергію. Значення поверхневої енергії та її складових для використаних рідин наведено у Табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Значення поверхневої енергії та її складових для використаних рідин

Рідина	λ_l^d , мН/м	λ_l^h , мН/м	λ_l , мН/м
Дийодометан	49,5	1,3	50,8
Гліцерин	30	34	64

Частини поверхні, зайняті органічною/неорганічною фазами, були оцінені за рівнянням Касье-Бакстера:

$$\cos \theta = x \cos \theta_1 + (1-x) \cos \theta_2, \quad (2.8)$$

де x і $(1-x)$ – частини поверхні, зайняті ділянками I і II типів;

θ_1, θ_2 – контактні кути змочування однорідних поверхонь 1 і 2;

θ – контактний кут досліджуваної поверхні.

Значення крайового кута змочування поверхні кремнезему гліцерином та діїодометаном взято з [203]. Похибка вимірювання становить $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

2.12. Визначення сорбційних характеристик

Ступінь водопоглинання мембран визначали як різницю мас до і після гідратації. Перед вимірюванням зразки сушили при 50°C до досягнення постійної маси. Висушені і зважені мембрани поміщали в дистильовану воду при різних температурах та витримували протягом 24 год. Після набрякання сухих мембран у дистильованій воді поверхня плівок ретельно осушувалась фільтрувальним папером, і плівка негайно зважувалась з точністю $\pm 0,0005$ г. Ступінь водопоглинання (WU) розраховували на основі п'яти незалежних вимірювань за формулою:

$$WU = (m_{wet} - m_{dry}) \times 100\% / m_{dry}, \quad (2.9)$$

де m_{wet} і m_{dry} – маса повністю гідратованої і сухої мембрани, відповідно.

Аналогічно вимірювали ступінь поглинання мембранами метанолу. Результати обробляли з використанням комп'ютерної програми ORIGIN.

2.13. Вимірювання протонної провідності

2.13.1. Імпедансна спектроскопія

Іонну провідність полімерних та нанокompозитних плівок зручно визначати вимірюванням повного комплексного опору – імпедансу; активна (дійсна) та реактивна (уявна) складові вектора імпедансу дозволяють визначати провідні характеристики матеріалу [204].

Аналізовані полімерні і органо-неорганічні зразки товщиною ~ 150 мкм затискали між двома платиновими електродами діаметром 1 см. На імпедансному спектрометрі AUTOLAB (Ecochem, Нідерланди) з програмним забезпеченням FRA знімали криві Найквіста в інтервалі частот $10 - 10^5$ Гц. За

величину іонної провідності приймали значення $1/R_F$; R_F – відсічка на осі дійсного опору [205]. Питому іонну провідність σ (См/см) обчислювали за формулою:

$$\sigma = 1 / RS, \quad (2.10)$$

де R – опір зразка, Ом; l – товщина зразка, см; S – площа електродів, см².

2.13.2. У паливному елементі

Протонну провідність зразків мембран вимірювали також у камері з регулюванням температури і вологості за допомогою чотириточкового зонда (FuMaTech GmbH, Німеччина). Для вимірювання опору було використано потенціостат Gamry Reference 600, що працює в діапазоні частот від 1 Гц до 100 кГц.

Провідність мембран (у площині) обчислювали, враховуючи геометрію комірки, за величиною опору мембрани, який отримували при частоті, при якій одержують мінімальний уявний відгук (фазовий кут, близький до нуля):

$$\sigma = \frac{l}{w \cdot d \cdot R}, \quad (2.11)$$

де l – відстань між електродами (1 см), w – ширина (1,5 см) і d – товщина зразка і R – вимірюваний опір.

Відносну вологість (RH) у відсіку для зразків обчислювали із значень тиску насиченої водяної пари у відділенні для води та у відсіку для зразків за регульованих температур та тиску навколишнього середовища (1013 гПа), відповідно, використовуючи рівняння:

$$RH = \frac{SWV_{T_{\text{зразок}}}}{SWV_{T_{\text{вода}}}} \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

де RH – відносна вологість, %; $SWV_{T_{\text{зразок}}}$ – тиск насиченої водяної пари у відсіку для зразка при температурі зразка та $SWV_{T_{\text{вода}}}$ – тиск насиченої водяної пари у відсіку для води при температурі води.

Усі зразки мембран замочували у воді протягом 2 год. при кімнатній температурі та визначали їхні розміри (довжину, ширину та товщину).

2.14. Окиснювальна стійкість

Окиснювальну стійкість мембран досліджували шляхом витримування попередньо доведених до постійної маси висушуванням зразків у реагенті Фентона (3% водний розчин H_2O_2 , що містить 2 ppm $FeSO_4$) і визначення їхньої деградації візуальним спостереженням та вимірюванням втрати мас. Після занурення мембрани періодично виймали з розчину і зважували після витирання поверхневої води. Для оцінки окиснювальної стійкості були побудовані залежності зміни маси мембрани від часу.

2.15. Висновки до другого розділу

1. При виконанні дисертаційної роботи розроблено методикау отримання гібридних полімер-неорганічних мембран, які використовувались для подальших досліджень.

2. Представлено основні методики, за допомогою яких здійснювалися експериментальні дослідження структури синтезованих органо-неорганічних мембран.

3. Описано методики дослідження термічних, сорбційних, протонопровідних та інших властивостей гібридних композитів із залученням набору сучасних експериментальних методів. Для інтерпретації експериментальних результатів було використано сучасні комп'ютерні програми.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ НА ВЛАСТИВОСТІ ПРОТОНОПРОВІДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ МЕМБРАН

3.1. Вибір компонентів та способу синтезу полімер-неорганічних мембран

Як відзначалось раніше, з точки зору синтезу можна виділити два основні підходи до створення органо-неорганічних мембран: формування композиту змішуванням двох компонентів у відповідному розчиннику і кополімеризація мономерів, які можуть бути різної природи. Перспективними є одержані методом *in situ* полімеризації (полімеризації органічних мономерів з одночасним формуванням неорганічної сітки в результаті золь-гель реакції алкоксисиланового прекурсора) полімер-кремнеземні гібриди, які характеризуються рівномірним розподілом органічного і неорганічного компонентів.

Варто зазначити, що УФ-ініційована полімеризація є зручним методом приготування полімерної матриці. Це швидкий процес, при якому УФ світло викликає швидку трансформацію рідкої мономерної фази у тверду – формується полімерна плівка. Також цей метод поєднує такі переваги, як низька витрата енергії і менше забруднення довкілля, оскільки при цьому не використовуються розчинники [156].

Отже, нами був вибраний метод одержання полімер-кремнеземних композитів – УФ-ініційована полімеризація органічних мономерів з одночасним проведенням золь-гель реакції прекурсора.

В органо-неорганічних мембранах полімерна матриця, як правило, забезпечує механічну стійкість, еластичність та визначає транспортні (іонообмінні чи протонопровідні) властивості.

Вибір матеріалів для полімерної матриці є важливим завданням, оскільки він зумовлює необхідні властивості одержаних мембран. Для

забезпечення протонопровідних каналів часто як полімерну матрицю використовують амфіфільні полімерні сітки, які представляють собою поперечно-зшитий полімер, що складається з ланцюгів гідрофобних і гідрофільних макромолекул, з'єднаних ковалентними зв'язками [206]. Вони добре набрякають у воді, а також у неполярних розчинниках. Тим не менше, окремі гідрофобні чи гідрофільні ланцюги макромолекул в амфіфільних полімерних сітках можуть самоагрегувати. В результаті між гідрофобними і гідрофільними макромолекулярними ланцюгами буде формуватися фазово-розділена структура, внаслідок чого гідрофобні та гідрофільні ланцюги будуть утворювати окремі домени. Зокрема, автори [207] виявили, що гідрофобно/гідрофільні макромолекулярні ланцюги зберігають свій фізичний і хімічний характер. Ступінь розділення визначає морфологію, що має вплив на механічні і транспортні властивості одержаної мембрани. Отже, для певного застосування необхідно збалансувати гідрофільність та гідрофобність матеріалу.

Один із шляхів розв'язання цієї проблеми – кополімеризація відповідних функціональних комономерів, що містять гідрофільні і гідрофобні групи [208].

Для синтезу мембран нами вибрана калієва сіль 3-сульфо-пропілакрилату, оскільки цей мономер є одним з функційних матеріалів, який може бути використаний для забезпечення протонної провідності полімерної мембрани. Відомо, що у гідратованому стані сульфогрупи дисоціюють з утворенням іонів H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_9O_4^+ . Отже, вибір СПАК ґрунтується на його високій протонній провідності завдяки наявності сульфогруп, що забезпечить приготування мембран з високою ефективністю. Однак, у більшості випадків необхідно кополімеризувати СПАК з іншим мономером (чи мономерами) з метою вдосконалення механічних характеристик мембрани і контролю набрякання, оскільки СПАК є водорозчинним мономером.

Серед різних мономерів, які можуть бути кополімеризовані із СПАК, одним із найбільш відповідних вважаємо акрилонітрил, оскільки відомо [209], що кополімеризація гідрофільних мономерів з акрилонітрилом суттєво підвищує механічну стабільність мембран і знижує їх набрякання у воді через формування додаткової сітки завдяки сильній диполь-дипольній взаємодії між нітрильними групами різних полімерних ланцюгів. Раніше повідомлялось [210, 211] про відмінні механічні, термічні та гідрофобні властивості поліакрилонітрилової мембрани. Однак, було встановлено, що просте додавання попередньо синтезованого поліАН до кополімерів не приводить до підвищення міцності. Щоб вирішити цю проблему, акрилонітрил повинен бути впроваджений у структуру кополімера на стадії синтезу.

Крім СПАК і АН, нами також обрано гідрофільний мономер – акриламід (ААм). Важливо знайти оптимальне співвідношення між гідрофільним та гідрофобним компонентами полімерної матриці, щоб уникнути фазового макророзділення. Проте фазове розділення на нано- та мікрорівні веде до утворення мікропористої морфології мембран, що забезпечує збільшення їхньої продуктивності.

Таким чином, на основі опрацювання літературних даних для приготування полімерної матриці ми вибрали гідрофільні (СПАК і ААм) та частково водорозчинний (АН) мономер. Роль гідрофобного компонента полягає у забезпеченні структурної та механічної стабільності і лімітуванні набрякання мембран, у той час як гідрофільні компоненти вводяться для забезпечення протонної провідності і водного балансу.

Відомою є здатність акрилових мономерів полімеризуватись під дією УФ-опромінення, тому вибрані нами мономері дозволяють застосувати метод фотоініційованої полімеризації для синтезу полімерної матриці мембран.

Неорганічний компонент додається у мембрани з метою покращення їхньої термічної стабільності і збільшення водоутримуючої здатності.

Неорганічна складова мембран у наших дослідженнях утворюється в результаті золь-гель перетворення прекурсора – тетраетоксисилану (ТЕОС). Наявність несконденсованих силанольних груп у складі композита покращує водоутримуючі властивості мембрани, що сприяє переносу гідратованих протонів через мембрану. Тетраетоксисилан був вибраний нами як найбільш доступний золь-гель прекурсор.

Запропонований підхід до одержання протонопровідних мембран є простим, оскільки використовує малі молекули (мономери і прекурсор), а не попередньо синтезовані і функціоналізовані полімери. Це робить процес одержання мембран менш тривалим і дешевшим порівняно із синтезом нових полімерів. Крім цього, спосіб екологічний, оскільки не використовує агресивних розчинників.

3.2. Визначення точки гелеутворення у золь-гель системі на основі ТЕОС

Для формування неорганічної сітки до суміші мономерів додавали попередньо приготовану золь-гель систему (ЗГС) на основі ТЕОС (див. підрозділ 2.1.2). Для того, щоб неорганічна складова і вихідна реакційна суміш утворили гомогенну суміш, золь-гель система повинна бути введена до початку гелеутворення, коли золь переходить в гель.

Визначити час, коли в системі починається гелеутворення, можна за зміною її в'язкості. У результаті золь-гель перетворення ТЕОС гідролізується, продукти гідролізу вступають в реакції поліконденсації між собою та з вихідними речовинами, утворюючи фрагменти ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$). Продукти поліконденсації алкоксисиланів сполучаються між собою і утворюють кремнеземний каркас. Ці процеси відбуваються паралельно. У точці гелеутворення, коли утворюється єдиний 3D кластер у всьому об'ємі золю, він втрачає рухливість і застигає, перетворюючись в гель. Це приводить до різкого зростання в'язкості золь-гель системи, що дає змогу

визначити час початку гелеутворення, відстежуючи динаміку зміни в'язкості у даній системі.

В'язкість золь-гель системи вимірювали при великій кутовій швидкості обертання робочого циліндра ($\omega = 4,05$ об/с) та за різних температур для визначення оптимального часу введення ЗГС у суміш мономерів. Одержані залежності в'язкості ЗГС в часі за різних температур представлені на Рис. 3.1.

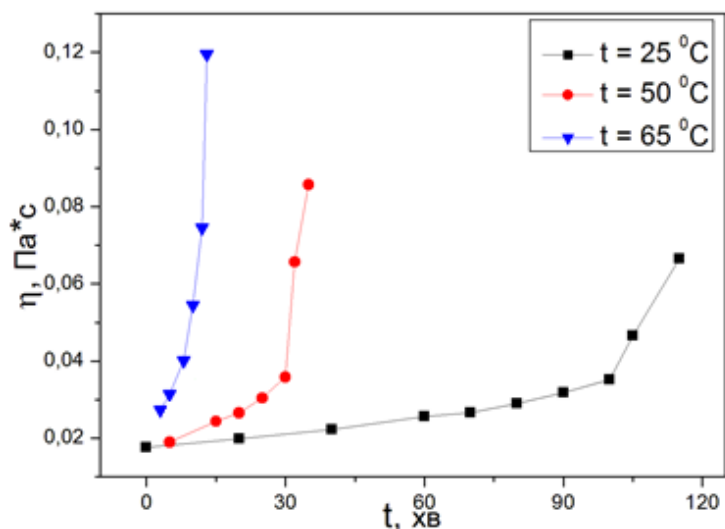


Рис. 3.1. Зміна в'язкості ЗГС в часі за різних температур

Експериментальна крива зміни в'язкості в часі складається з двох ділянок: ділянки з дуже повільним зростанням в'язкості, яка відповідає процесам гідролізу і конденсації у золь-гель системі, і другої ділянки з різким ростом в'язкості, яка унаочнює процеси агрегації утворених макромолекул, що приводить до утворення гелю. Лінеаризуючи ці ділянки, визначили час досягнення точки гелеутворення t_n , що відповідає початку перекривання конформаційних об'ємів макромолекул.

Визначений час досягнення точки гелеутворення становить: при 25°C – 95 хв., при 50°C – 30хв., при 60°C – 15хв. Оптимальним варіантом при розробленні методики приготування полімер-неорганічних мембран було обрано попереднє термостатування золь-гель системи на основі ТЕОС при температурі 50°C та введення її у полімеризаційну суміш до моменту застигання [200].

3.3. Синтез і характеристики органо-неорганічних мембран з різним складом полімерної матриці

3.3.1. Формування гібридної структури нанокompatитів

У даному розділі роботи ми синтезували серію гібридних органо-неорганічних мембран із систематичним варіюванням вмісту гідрофільного і малорозчинного у воді мономерів у вихідній реакційній суміші з метою дослідження впливу співвідношення ланок гідрофобного/гідрофільного компонентів у полімерній матриці на властивості та характеристики одержаних матеріалів.

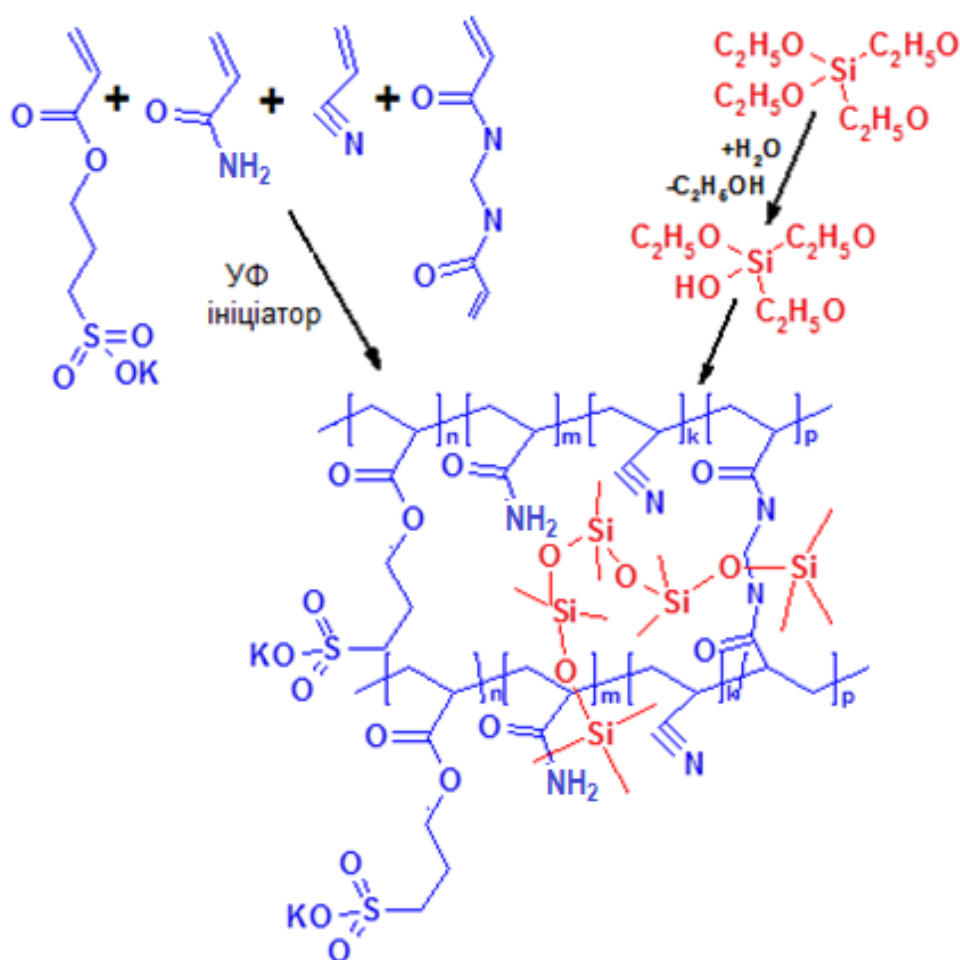


Рис. 3.2. Схема синтезу органо-неорганічних мембран

Гібридні полімер-неорганічні композити зшитої структури були одержані у результаті радикальної фотоініційованої кополімеризації полімеризаційної композиції, до якої додавали золь-гель систему перед

початком гелеутворення (див. підрозділ 2.1.3). При УФ-опроміненні даної полімеризаційної суміші золь-гель перетворення відбувається *in situ* одночасно з процесом полімеризації мономерів, забезпечуючи формування спільної органо-неорганічної структури композиту, в якій полімерна і неорганічна складові поєднані на нанорівні. Автори [212] стверджують, що водневі зв'язки і фізичне “захоплення” мономерів силікатною матрицею є достатніми чинниками для утворення гомогенних полімерних гібридів. Одержані нами плівки були прозорими, що підтверджує їхню однорідність. Утворення додаткових зшивок забезпечувалось використанням зшивального агента – *N,N'*-метиленбісакриламиду (МБА).

Для синтезу мембран з різним вмістом гідрофільного/гідрофобного компонентів мономері брали у співвідношеннях, наведених у Табл. 3.1, при цьому додавали однакову кількість фотоініціатора (2 мас. %). Співвідношення суміші органічного компонента і золь-гель системи складало 80 : 20 мас. %, відповідно [200].

Таблиця 3.1

Вихідні композиції для синтезу полімерної матриці гібридних мембран

Назва	СПАК		ААм		АН		МБА	
	мас. %	моль. %	мас. %	моль. %	мас. %	моль. %	мас. %	моль. %
PS1	23,98	8,5	67,35	78,0	7,73	12,0	0,94	0,5
PS2	24,47	8,5	58,14	66,0	16,44	25,0	0,95	0,5
PS3	25,08	8,5	49,67	55,0	24,27	36,0	0,98	0,5
PS4	25,73	8,5	40,77	44,0	32,50	47,0	1,00	0,5
PS5	26,35	8,5	32,26	34,0	40,37	57,0	1,02	0,5
PS6	26,93	8,5	24,25	25,0	47,77	66,0	1,05	0,5
PS7	27,54	8,5	15,87	16,0	55,52	75,0	1,07	0,5

Визначений вміст гель-фракції синтезованих плівок становив 98,87 – 98,98 мас. % (Табл. 3.2), що свідчить про проходження полімеризації

акрилатів за даних умов до дуже високих ступенів конверсії, тобто практично вся кількість мономерів витрачається на утворення кополімера зшитої структури, нерозчинної в органічних розчинниках.

Таблиця 3.2

Вміст гель-фракції у гібридних мембранах

Зразок	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6	PS7
Гель-фракція, (мас. %)	99,02	99,38	98,92	99,54	98,98	99,62	98,87

3.3.2. Визначення кінетичних параметрів процесу фотоініційованої полімерзації

Для встановлення впливу співвідношення ланок поліАН та поліААм у полімерній матриці на кінетику фотоініційованої полімерзації були зняті інтерферографи, на основі яких побудовані інтегральні і диференційні кінетичні криві (Рис. 3.3).

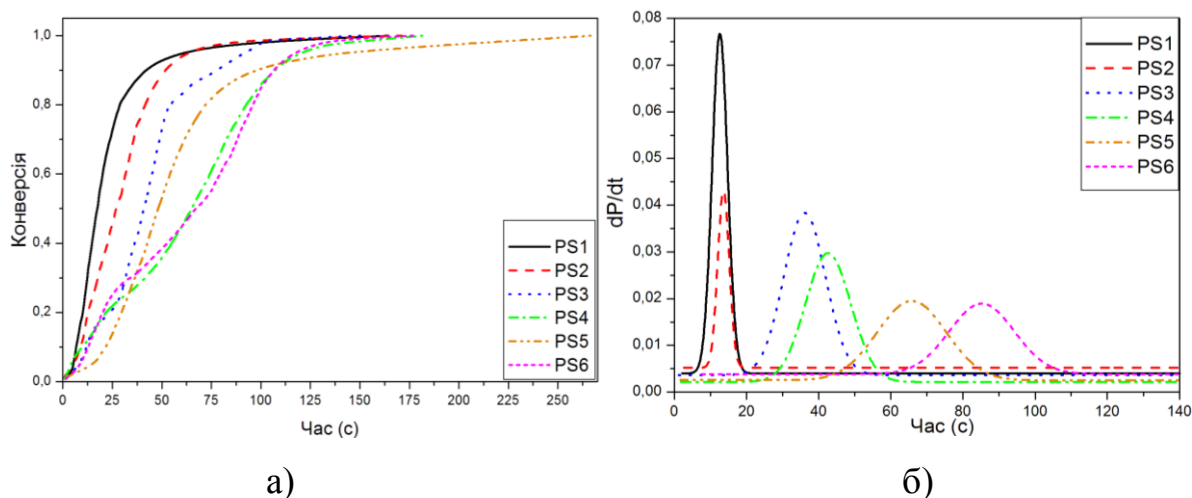


Рис.3.3. Інтегральні (а) та диференційні (б) кінетичні криві полімерзації мембран із різним співвідношенням ланок поліАН/поліААм

Кінетичні криві полімерзації у всіх випадках мають характерний S-подібний вигляд. Аналіз кривих показує, що із збільшенням вмісту акрилонітрилу у полімерній матриці від 8,2 мас.% до 57,2 мас.% максимальна швидкість полімерзації знижується у 4 рази, а конверсія системи при максимальній швидкості і час досягнення максимальної

швидкості зростають у $\sim 3,5$ і ~ 7 разів, відповідно (Табл. 3.3). Ці дані свідчать про дуже суттєвий вплив співвідношення компонентів у полімерній матриці на кінетику полімеризаційного процесу у даних системах [213].

Таблиця 3.3

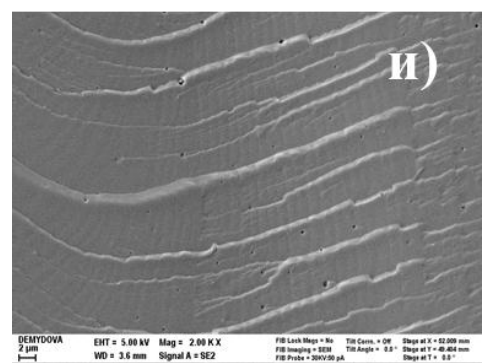
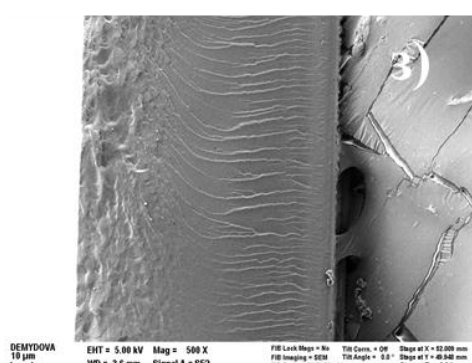
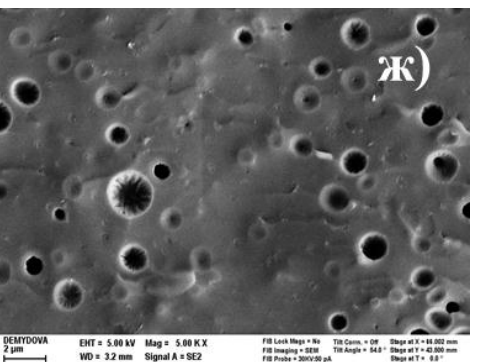
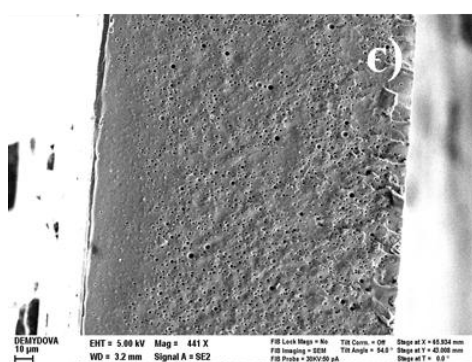
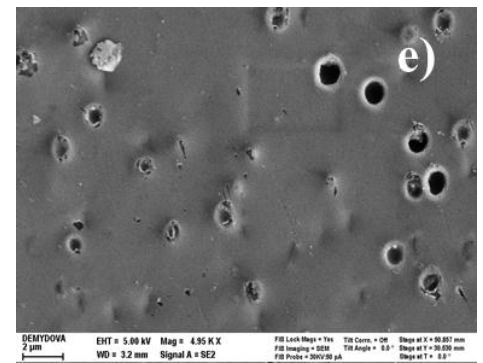
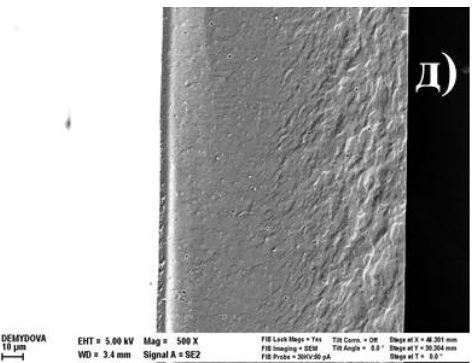
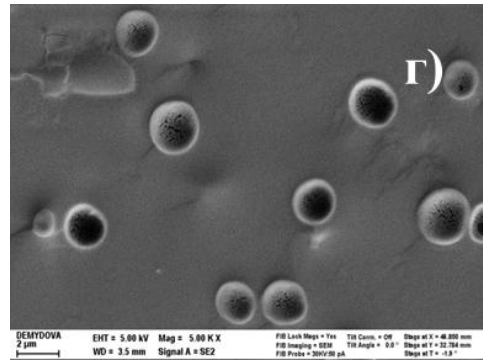
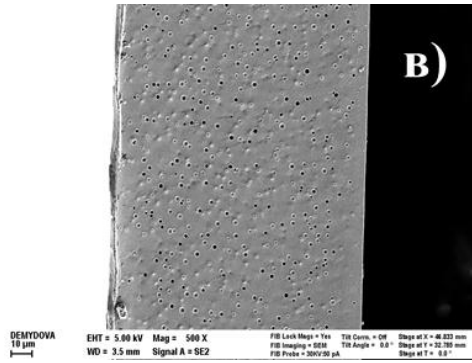
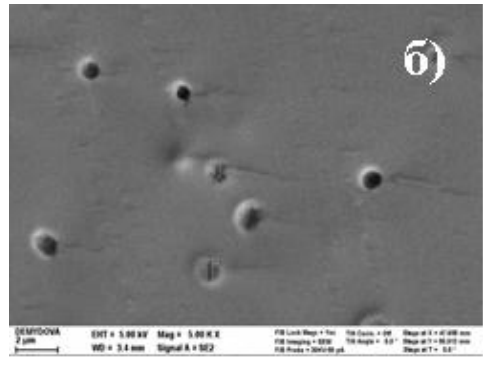
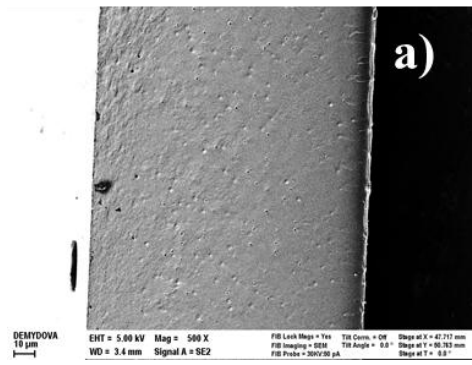
Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації систем різного складу

№	Назва	Час досягнення $w_{\max}, \tau_{\max}, \text{с}$	Конверсія при w_{\max}, P	Макс.швидкість зміни конверсії, $w_{\max}, \text{с}^{-1}$
1	PS1	12,6	0,190	0,077
2	PS2	13,6	0,225	0,043
3	PS3	36,1	0,398	0,038
4	PS4	42,5	0,409	0,030
5	PS5	65,7	0,508	0,020
6	PS6	85,3	0,660	0,019

3.3.3. Морфологія органо-неорганічних мембран

Отримані плівки були однорідні за текстурою і прозорі. Відомо, що прозорість матеріалу є ознакою гомогенності органічного та неорганічного компонентів і відсутності доменів кремнезему більших, ніж довжина хвилі видимого світла, оскільки фазове розділення, більше за 300 нм, робить матеріал непрозорим [211].

Фазова морфологія гібридних матеріалів залежить від різних параметрів, таких як співвідношення компонентів, умови проведення процесу, присутність наночастинок. Також протонна провідність і водопоглинання у великій мірі залежать від морфології міжфазових областей, що визначається фазовим розділенням іонних та неіонних доменів. СЕМ знімки, що зображають внутрішню морфологію гібридних мембран з різним співвідношенням ланок поліАН/поліААм у полімерній матриці, представлені на Рис. 3.4.



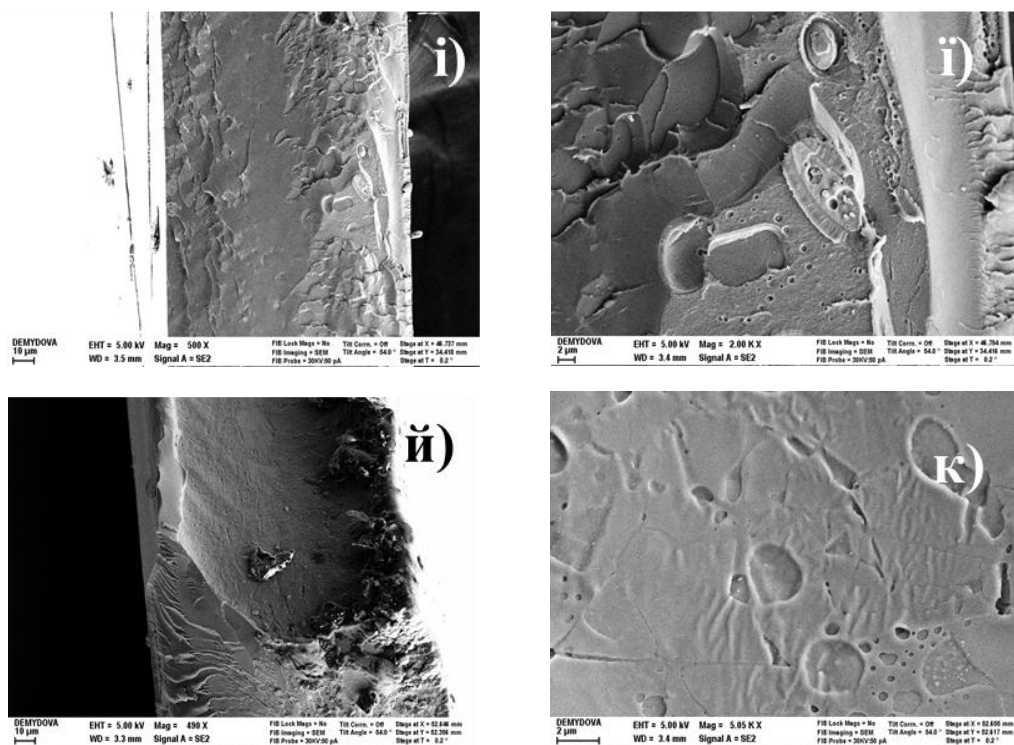


Рис. 3.4. СЕМ зображення поперечного перерізу гібридних мембран з різним вмістом ланок поліАН/поліААм при малій (ліворуч) і великій (праворуч) роздільній здатності: а), б) PS1; в), г) PS2; д), е) PS3; є), ж) PS4; з), и) PS5; і), і) PS6; й), к) PS7

При розгляді СЕМ знімків видно, що для всіх зразків поперечний переріз мембран досить однорідний. Проте співвідношення вмісту частково розчинного/гідрофільного компонентів впливає на морфологію мембран – розмір та кількість дірок змінюються. Так, у зразках з нижчим вмістом ланок поліакрилонітрилу (PS1 - PS4) спостерігаються пори (Рис. 3.4а),б) – 3.4є), ж)). Для зразка PS5 (Рис. 3.4з),и)) як кількість пор, так і їхній розмір істотно зменшуються в порівнянні із зразками PS1 – PS4. У щільній матриці зразка PS6 (Рис. 3.4і), і)) помітні окремі ділянки з порами. Нарешті, у зразку PS7 з найбільшим вмістом ланок поліАН (Рис. 3.4й),к)) пори не спостерігаються. Навпаки, у цьому зразку спостерігаються топологічно неоднорідні області, більші за розміром, ніж дірки.

З порівняння СЕМ знімків стає очевидним, що число і розмір у синтезованих композитах пор залежать від складу полімерної матриці.

Припускаємо дві ймовірні причини утворення пор у внутрішній структурі мембран:

- результат випаровування розчинника під час УФ затвердіння;
- міжфазові взаємодії між мономерами різної природи.

Оскільки при синтезі використовується частково розчинний у воді акрилонітрил та гідрофільні акриламід та сульфопропілакрилат, це призводить до формування доменів різних типів. У результаті полімеризації відбувається спричинене ентропійним чинником мікрофазове розділення гідрофільного і гідрофобного сегментів зростаючого полімерного ланцюга: ланцюги, що полімеризуються, розділяються в областях внутрішньої межі розділу фаз, що присутня або сформувалася всередині сітки, утвореної внаслідок полімеризації [214].

Отже, співвідношення гідрофільного/гідрофобного компонентів у полімерній матриці впливає на внутрішню морфологію отриманих композитів. Із збільшенням вмісту акрилонітрилу морфологія змінюється нелінійно: у зразках складу PS1 – PS4 кількість та розміри пор збільшуються, у зразках PS5 та PS6 спостерігається ламінарна структура, а у зразку PS7 – гетерогенна структура.

3.3.4. ІЧ-дослідження хімічного складу мембран

Важливим параметром, що визначає властивості і, отже, практичне застосування, є склад гібридного полімерно-неорганічного матеріалу, який засвідчує успішність проведення фотополімеризації. Хімічний склад синтезованих плівок досліджували методом ІЧ-спектроскопії з Фурє перетворенням, отримані спектри мембран подано на Рис. 3.5.

Смуги поглинання на отриманих спектрах відповідають $\nu(\text{XН})$ (валентні коливання X-Н зв'язків), $\nu(\text{СХ})$ (валентні коливання С-Х зв'язків) та $\delta(\text{XН})$ (деформаційні коливання X-Н зв'язків), де X = O, N, C. Вигляд отриманих спектрів побідний до спектра акриламиду, що передбачувано, оскільки вміст цього компонента у мембранах найбільший.

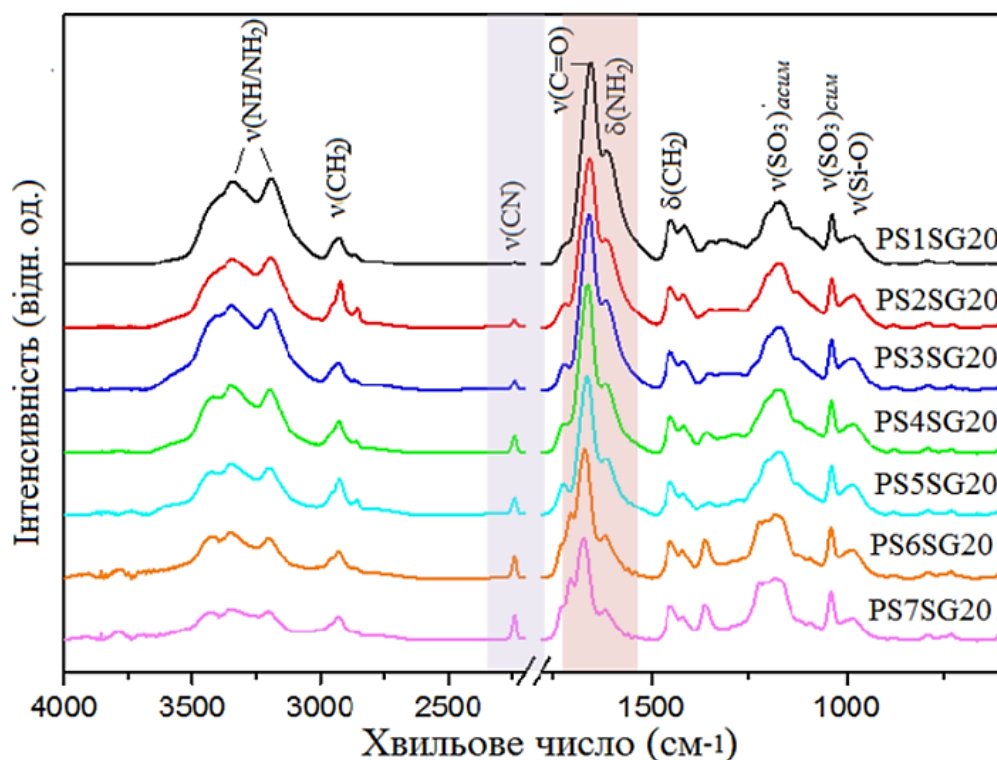


Рис. 3.5. ІЧ-спектри мембран з різним співвідношенням ланок поліАН/поліААм у полімерній матриці

Широкі смуги, що спостерігаються при $3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, з'являються завдяки наявним аміногрупам без та з водневими зв'язками і за їх відсутності [215, 216]. Смуги при $2940 - 2790 \text{ cm}^{-1}$ відповідають валентним асиметричним та симетричним коливанням $\nu(\text{C-H})$ у $-\text{CH}_n$ групах. Характеристична смуга при 2243 cm^{-1} відноситься до валентних коливань нітрильної групи CN, що характерно для спектра поліакрилонітрилу. Коливання в області $1660-1610 \text{ cm}^{-1}$ є складним валентно-деформаційним коливанням карбонільної групи, (вклад якої є основним), при цьому досить помітний вклад вносять також валентне коливання $\nu(\text{CN})$ і деформаційні коливання $\delta(\text{CO})$ і $\delta(\text{CN})$ у CONH_2 групі акриламиду. Тому найбільш інтенсивні смуги поглинання у спектрах – смуга з піком при 1655 cm^{-1} та частково перекрита смуга з піком при 1612 cm^{-1} ідентифікуються як Amide I $\nu(\text{C=O})$ та Amide II $\nu(\text{N-H})$, відповідно, що типово для спектра поліакриламиду [215]. В області поглинання $1400-1000 \text{ cm}^{-1}$ розташовуються смуги, які зумовлені валентними коливаннями C-O та C-C, C-N зв'язків.

Піки при 1180 та 1040 cm^{-1} відносяться до $\nu(\text{S}=\text{O})$ коливань. Більше того, ІЧ-спектри, представлені на Рис. 3.5, також виявляють смуги поглинання, що вказують на присутність неорганічного компонента в зразках: зв'язки Si–O в силіоксановій сітці дають пік при 982 cm^{-1} (валентне коливання $\nu(\text{Si}-\text{O})$) з майже однаковою інтенсивністю для всіх зразків.

Слід відзначити хорошу кореляцію між теоретично очікуваним вмістом та експериментально спостережуваними характеристичними смугами поглинання в спектрах гібридних мембран: смуги при 1655 cm^{-1} і 1612 cm^{-1} стають менш інтенсивними зі зменшенням вмісту ланок поліакриламід (R² 0,981), в той же час смуга, що відноситься до ціаногрупи, стає більш інтенсивною зі збільшенням вмісту ланок поліакрилонітрилу (R² 0,967) (Рис. 3.6).

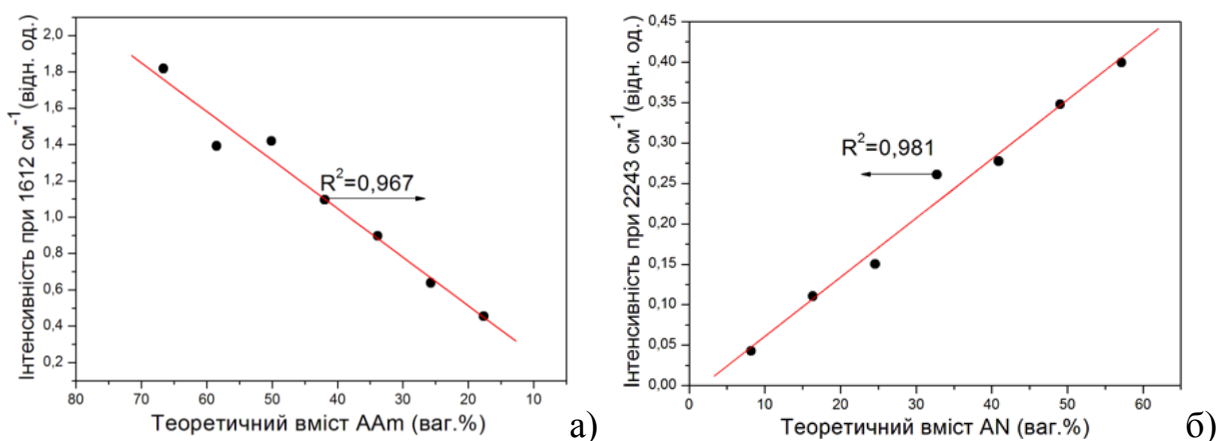


Рис. 3.6. Графік залежностей максимуму піку характеристичної смуги поглинання від теоретично обрахованого вмісту компонентів ААм (а) і АН (б)

Отже, спостерігається кореляція між теоретично очікуваними складом мембран та результатами ІЧ-аналізу в синтезованих композитах, особливо за характеристичними піками акриламід і акрилонітрилу. Також підтверджено наявність неорганічної складової в отриманих гібридних мембранах.

3.4. Дослідження властивостей органо-неорганічних мембран з різним складом полімерної матриці

3.4.1. Термічні властивості

Для визначення термічної стабільності синтезованих органо-неорганічних мембран із різним вмістом ланок поліАН/поліААм у полімерній матриці було отримано інтегральні та диференційні термограми, які наведені на Рис. 3.7. Загалом, спостерігаємо три стадії термічного руйнування мембран – втрати маси в процесі термічних перетворень: десольватації, десульфування та окиснення із підвищенням температури (Табл. 3.4).

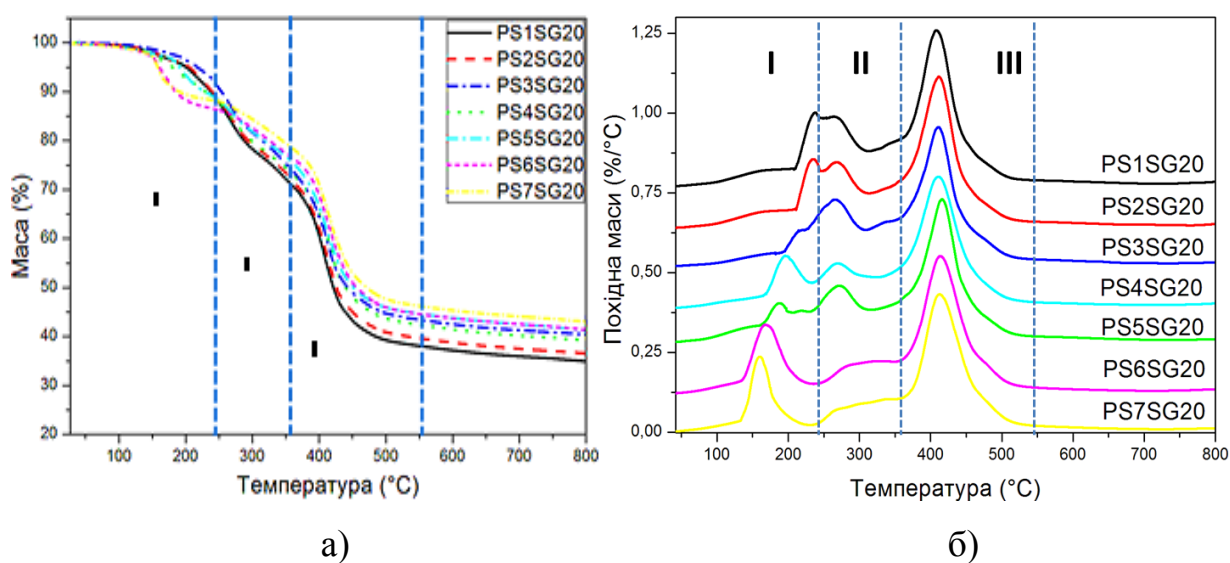


Рис. 3.7. Інтегральні а) та диференційні б) термограми криві гібридних мембран з різним складом полімерної матриці

Перша незначна втрата маси, що спостерігається в інтервалі температур до 250°C, зумовлена випаровуванням фізично та хімічно зв'язаної води. Це, очевидно, пов'язано з наявністю у структурі мембрани сульфогруп і неорганічної складової, які утримують основну частину води [156]. Варто зазначити, що із збільшення вмісту ланок поліАН у складі полімерної матриці T_{\max} (температура, при якій масовий потік від твердої до парової фази є максимальним, відповідає піку на ДТГ кривих) у першій стадії температурної деградації зсувається у бік нижчих температур. Таку термічну

поведінку можна пояснити як зменшення здатності синтезованого матеріалу утримувати воду через зменшення кількості гідрофільних компонентів.

Таблиця 3.4

Термічна поведінка органо-неорганічних мембран

Зразок	I етап		II етап		III етап		T _d , °C (5 %)
	T _{max} , °C	Втрата маси, %	T _{max} , °C	Втрата маси, %	T _{max} , °C	Втрата маси, %	
PS1SG20	238	11,46	264	10,82	408	38,83	202
PS2SG20	235	10,98	268	11,18	411	38,60	205
PS3SG20	215	9,25	267	13,21	411	37,56	198
PS4SG20	196	9,84	269	9,98	411	35,77	192
PS5SG20	188	9,47	272	11,72	416	36,38	181
PS6SG20	168	13,06	329	9,06	413	33,58	161
PS7SG20	160	11,22	343	12,43	413	30,40	158

Наступна втрата маси в температурному діапазоні 250 – 380°C відповідає відщепленню бічних функційних груп полімерного ланцюга та їх розкладу: сульфогруп СПАК-складової [217, 218], які розкладаються до SO₂ чи SO₃; СО, ОН та NH₂ груп ААм-складової та початковим процесам деградації АН-складової. Спостерігається тенденція збільшення різниці між T_{max} першої та другої стадій термічного руйнування при збільшенні вмісту АН у складі гібридних мембран. При цьому T_{max} першої стадії розкладання зменшується із збільшенням вмісту АН, а площа піка другої стадії на ДТГ кривих зменшується.

Остання значна втрата маси спостерігається при температурі понад 400°C та відображає повну деградацію полімерного ланцюга, яка відповідає “вигорянню” залишку та йде з невеликою і практично постійною швидкістю. Величини T_{max} на цій стадії практично однакові для усіх синтезованих зразків з варійованим складом полімерної матриці.

Відомо, що термічною характеристикою протонопровідних мембран може служити також T_d (втрата 5 % маси при нагріванні). Як можна побачити із Табл. 3.9, із зміною співвідношення ланок поліАН/поліААм значення T_d зменшується від 202 до 158°C для мембран із найменшим та найбільшим вмістом фрагментів поліакрилонітрилу, відповідно.

Отже, вплив складу полімерної матриці гібридних мембран на їхню термічну поведінку спостерігається на початковій стадії термічної деградації, а саме: із збільшенням вмісту ланок поліАН у полімерній матриці перша стадія втрати маси зсувається в область нижчих температур. Оскільки для мембран складу PS1SG20 та PS2SG20 не спостерігається наслідків термічної деградації до 250°C, це вікриває можливість ефективного застосування таких мембран у середньотемпературних паливних елементах та інших електрохімічних пристроях.

Результати дослідження мембран із змінним співвідношенням ланок поліАН/поліААм методом диференційної сканувальної калориметрії на сухих мембранах наведені на Рис. 3.8. На термограмах ДСК досліджуваних зразків видно один стрибок теплоємності, що відповідає склуванню зразків. Основні параметри, які характеризують теплофізичні властивості отриманих органо-неорганічних мембран, наведені у Табл. 3.10.

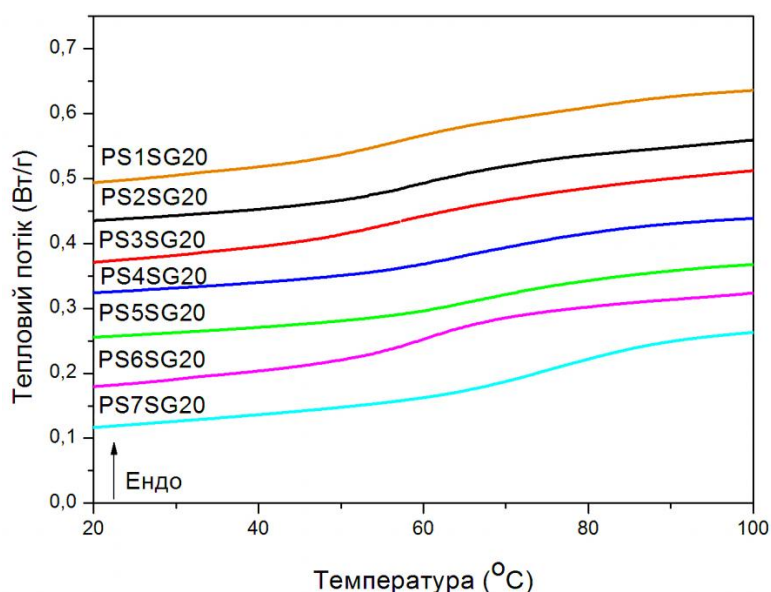


Рис. 3.8. ДСК криві II циклу нагрівання органо-неорганічних мембран

У першому циклі нагрівання гібридні мембрани демонструють поведінку, притаманну нерівноважним системам, тобто на отриманих термограмах присутня так звана надлишкова ентальпія при склуванні. У випадку другого циклу нагрівання зразків спостерігається класичний перехід склування без ознак хімічної реакції та надлишкої ентальпії склування (Рис. 3.10). Згідно з отриманими даними, температура склування другого циклу нагрівання вища, ніж першого, що підтверджує наявність хімічних реакцій при першому нагріванні. Припускаємо, що зниження стрибка теплоємності для досліджуваних композитів з кратністю прогрівань пов'язане з переважанням впливу підвищення густини зшивання полімерної матриці. Температура склування зразків T_g досліджуваних мембран становить 54 - 76°C і має тенденцію до зменшення при збільшенні вмісту ланок поліАН, що свідчить про формування менш щільної структури матеріалу.

Таблиця 3.10

Теплофізичні властивості органо-неорганічних мембран із різним співвідношенням ланок поліАН/поліААм у полімерній матриці

Зразок	I цикл нагрівання		Охолодження		II цикл нагрівання		$T_{g2} \cdot \Delta C_{p2}$, Дж/г
	T_{g1} , °C	ΔC_{p1} , Дж/г·К	T_{gc} , °C	ΔC_{pc} , Дж/г·К	T_{g2} , °C	ΔC_{p2} , Дж/г·К	
PS1SG20	39	0,90	54	0,47	54	0,53	173,3
PS2SG20	57	0,75	58	0,51	60	0,54	179,8
PS3SG20	39	1,0	55	0,49	59	0,63	209,2
PS4SG20	58	0,69	61	0,47	70	0,61	209,2
PS5SG20	53	0,57	58	0,42	70	0,63	209,2
PS6SG20	30	0,91	53	0,51	61	0,70	233,8
PS7SG20	50	0,91	69	0,48	76	0,70	244,3

Таким чином, при дослідженні теплофізичних характеристик полімер-неорганічних мембран з різним співвідношенням ланок поліАН/поліААм у полімерній матриці було визначено температуру склування та стрибок теплоємності в межах 0,53 – 0,70 Дж/г·К. Загалом, значення $T_{g2} \cdot \Delta C_{p2}$ збільшується із зменшенням вмісту акриламиду, лише у випадку PS7SG20 значення цього параметра менше, ймовірно, через неоднорідність структури.

3.4.2. Оцінка вільної поверхневої енергії

Оцінку вільної поверхневої енергії зразків і її залежності від складу полімерної матриці мембран було проведено за кутами змочування поверхні плівок. У Табл. 3.11 наведено залежності контактного кута змочування поверхні мембран різного складу двома розчинниками – дийодометаном і гліцерином. Як бачимо, плівки є достатньо гідрофільні.

Таблиця 3.11

Значення контактних кутів змочування та величин вільної поверхневої енергії для полімерних мембран різного складу

Зразок	Контактний кут (CH ₂ I ₂), <i>θ, град</i>	Контактний кут (C ₃ H ₈ O ₃), <i>θ, град</i>	Поверхнева енергія, Н/м		
			λ_s^d	λ_s^h	λ_s
PS1	37,9	34,9	32,40	18,91	51,31
PS2	39,6	36,0	31,87	18,42	50,30
PS3	40,7	37,3	31,74	17,97	49,71
PS4	41,0	37,4	31,63	17,80	49,43
PS5	41,4	37,5	31,66	17,55	49,21
PS6	42,3	38,8	31,13	17,48	48,61

Відомо, що вільна поверхнева енергія твердого тіла пропорційна поверхневому натягу рідин, які змочують цю поверхню. Д. Оуенс і Р. Вендт розглядали поверхневий натяг з точки зору полярної і дисперсійної складових. Вони представили, що енергія поверхні твердого тіла включає дві

складові: дисперсійну і полярну (водневу). Дисперсійна складова включає сили Ван-дер-Ваальса та інші неспецифічні взаємодії, полярна складова – сильні взаємодії і водневі зв'язки. На основі цих уявлень було виведено рівняння (див. підрозділ 2.11), яке дозволяє оцінити сумарну вільну поверхневу енергію синтезованих мембран та її складові – дисперсійну та водневу.

Як і слід було очікувати, вимірювання контактних кутів змочування поверхні синтезованих мембран засвідчило зміну гідрофобно-гідрофільного балансу у полімері із зміною складу вихідної мономерної суміші. З наведених даних випливає, що із збільшенням вмісту ланок поліакрилонітрилу та зменшенням вмісту ланок поліакриламідну у складі мембрани проявляють більш гідрофобні властивості: воднева складова поверхневої енергії зменшується (від 18,91 мН/м для зразка PS1 до 17,48 мН/м для зразка PS6, тобто, на 1,43 мН/м), у дещо меншій мірі зменшується дисперсійна складова (від 32,40 мН/м для зразка PS1 до 31,13 мН/м для зразка PS6 – на 1,27 мН/м). Сумарна вільна поверхнева енергія мембран при цьому зменшується відповідно на 2,70 мН/м (від 51,31 мН/м для зразка PS1 до 48,61 мН/м для зразка PS6) [213].

Вплив співвідношення компонентів матриці на поверхневу енергію мембран зберігається і за присутності неорганічного компонента, про що свідчать результати вимірювань та розрахунків, наведені у Табл. 3.12. Вміст доданої золь-гель системи у всіх випадках дорівнював 20 мас. %.

У цьому випадку спостерігаємо аналогічну картину – збільшення вмісту акрилонітрильних фрагментів та зменшення вмісту акриламідних фрагментів поступово приводить до гідрофобізації поверхні плівок. Очевидно, амідні та акрилатні групи орієнтуються до поверхні матеріалу.

Спостерігається незначне зменшення гідрофільності гібридних тонких плівок із введенням золь-гель системи, що може свідчити про неповний гідроліз тетраетоксисилану за даних умов і орієнтування гідрофобних груп до поверхні плівки.

Значення контактних кутів змочування та вільної поверхневої енергії для полімер-неорганічних мембран з полімерною матрицею різного складу

Назва	Контактний кут (CH ₂ J ₂), <i>θ, град</i>	Контактний кут (C ₃ H ₈ O ₃), <i>θ, град</i>	Поверхнева енергія, Н/м		
			λ_s^d	λ_s^h	λ_s
PS1SG20	36,2	36,1	30,53	23,23	53,76
PS2SG20	36,7	36,9	30,30	22,95	53,25
PS3SG20	37,0	37,3	30,12	22,80	52,92
PS4SG20	37,6	37,0	29,83	22,61	52,47
PS5SG20	38,1	38,1	29,69	22,49	52,13
PS6SG20	38,8	38,6	29,29	22,21	51,50
PS7SG20	39,4	39,3	29,15	21,95	51,10

3.4.3. Сорбційні властивості

Ступінь водопоглинання (WU) впливає на набрякання і механічну стабільність мембрани та здатність проводити протони, що прямо визначає ефективність і зручність застосування отриманих матеріалів.

Було проведено дослідження впливу складу отриманих мембран на здатність водопоглинання при температурах: 30°C, 50°C, 70°C. Із збільшенням температури спостерігається незначна зміна водопоглинання для мембран усіх складів (Рис. 3.9).

Загалом, синтезовані мембрани демонструють високе водопоглинання за різних температур. Така висока водопоглинальна здатність робить можливим потенційне використання даних композитів у ролі суперадсорбентів, що може бути цікавим для медичних та біологічних цілей [219].

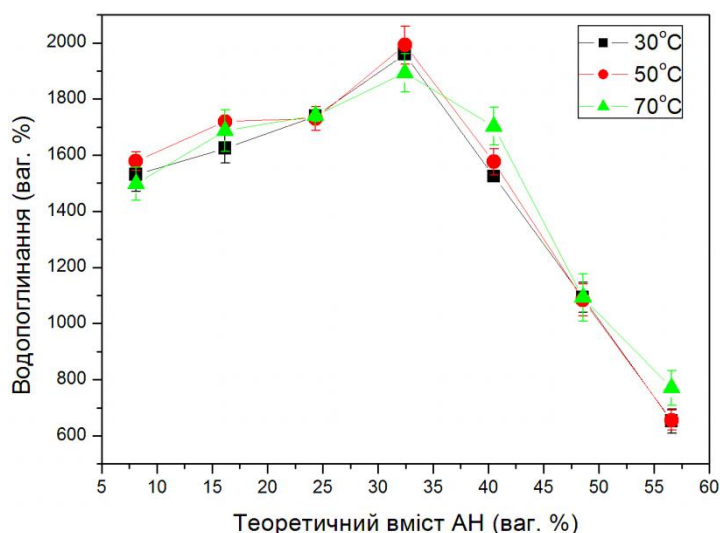


Рис. 3.9. Водопоглинання гібридних мембран за різних температур як функція вмісту АН

Значне водопоглинання мембран обумовлено високим вмістом сульфогруп, що мають яскраво виражену здатність до гідратації. Також таке велике значення водопоглинання може бути зумовлене фазовим розділенням на нанорівні, що створює своєрідні “водні канали”, сприяючи більш високому водопоглинанню. Загальна тенденція для мембран різних складів – незначне зростання значення водопоглинання зі збільшенням температури. Однак, вплив температури на WU набагато менший, ніж вплив складу мембрани.

При спостереженні за водопоглинанням гібридних мембран з різним співвідношенням ланок поліАН/поліААм виявилася цікава залежність: з поступовим збільшенням вмісту акрилонітрильної складової (до 32,5 мас. %) WU гібридних мембран збільшується, але різко падає майже в 3 рази при збільшенні вмісту ланок поліАН від ~ 40 до ~ 57 мас. % (Рис. 3.9).

Ми допускаємо існування кореляції між морфологією і величиною WU синтезованих мембран. Особливість морфології синтезованих матеріалів – при більшому вмісті ланок поліАН формується менш рівномірна структура. Зокрема, мембрани з великою кількістю пор (як видно на Рис. 3.4) мають високе водопоглинання. На противагу, мембрани PS5, PS6 з нещільно розташованими порами демонструють істотно нижчі значення WU.

Важливо також зазначити, що при проведенні експериментів було з'ясовано, що мембрани у зволоженому стані значно збільшуються у розмірах, втрачають міцність, погіршуються їхні механічні властивості. Так, найменш міцними виявилися мембрани із найбільшими значеннями водопоглинання, тобто композит складу PS4SG20, що обмежує його застосування як мембрани у водневому паливному елементі. Найперспективніші у цьому випадку виявилися гібридні матеріали PS1SG20 та PS2SG20.

Цікаво було дослідити поглинання метанолу, оскільки цей показник визначає можливість застосування мембран у метанольних паливних елементах. Вимірювання поглинальної здатності гібридними мембранами із змінним складом полімерної матриці проводили при температурі 50°C, отримані дані наведено на Рис. 3.10.

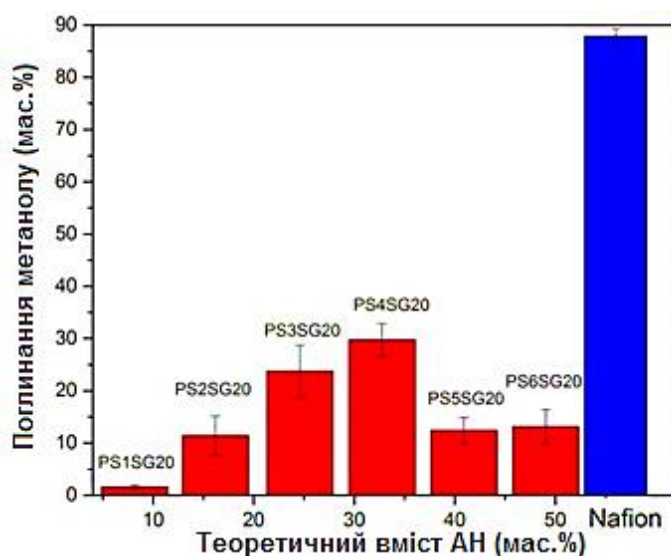


Рис. 3.10. Поглинання метанолу мембранами як функція вмісту АН

Значення поглинання метанолу мембранами виявились суттєво меншими, ніж значення водопоглинання. Проте закономірність впливу складу полімерної матриці на здатність поглинання метанолу аналогічна, як і у випадку поглинання води: спершу зростання значень із найбільшим значенням для композиту складу PS4SG20 з поступовим зменшенням для наступних зразків.

Варто зазначити, що мембрани демонструють значно меншу здатність поглинати метанол у порівнянні з Nafion 115®. Поглинання метанолу мембраною Nafion 115® становить 87,8 мас. %, що майже у три рази перевищує значення для мембрани PS4SG20. Оскільки однією із ключових проблем застосування Nafion у метанольному паливному елементі є великий кросовер метанолу через цю мембрану, то отримані значення поглинання метанолу для синтезованих композитів дають перспективу застосування їх у вищезгаданому типі паливних елементів.

3.4.4. Протонна провідність

Найважливішою характеристикою мембран, яка визначає їхню ефективність при роботі у паливних комітках, є протонна провідність. Визначення протонної провідності проведено методом імпедансної спектроскопії. На Рис. 3.11 наведено приклад частотних залежностей дійсного і уявного опорів та розрахованої кривої Найквіста для зразка PS4 при 20°C.

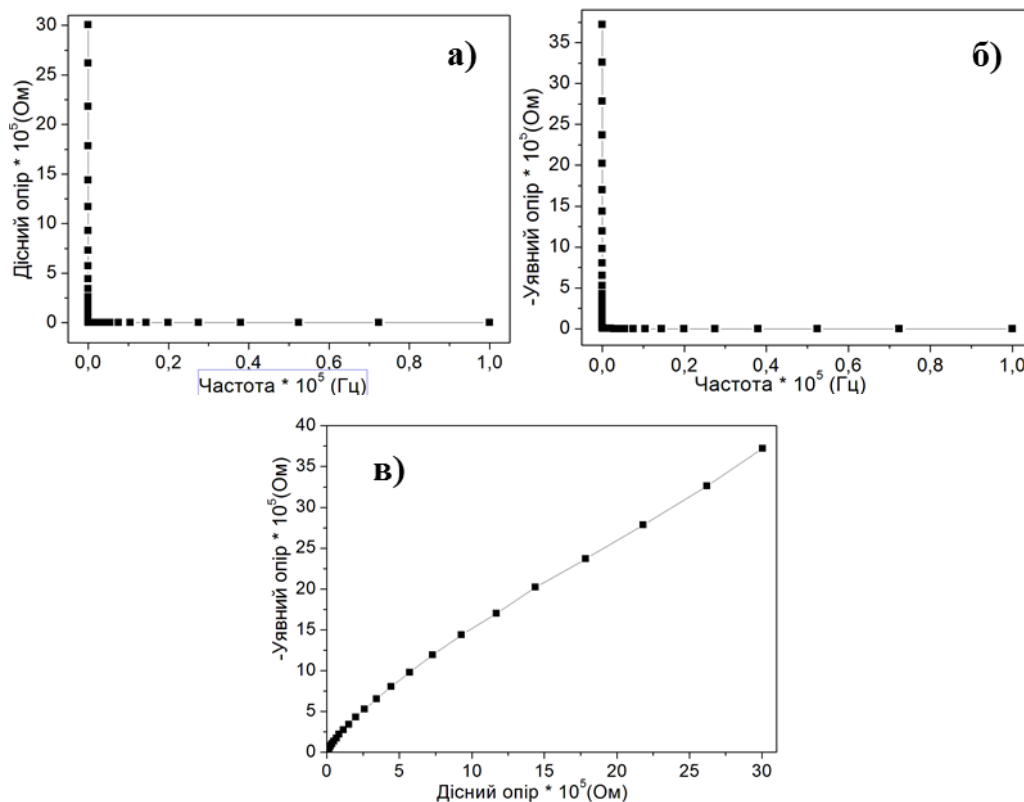


Рис. 3.11. Частотні залежності а) дійсного і б) уявного опорів і в) крива Найквіста для зразка PS4 при 20°C

Одержані результати показують вплив на величину протонної провідності морфології мембран, яка визначається балансом між гідрофільними та гідрофобними областями: гідрофільні області сприяють транспорту протонів. Найвищу провідність при температурі 20°C ($3,19 \cdot 10^{-3}$ См/см) має зразок PS4, отриманий при співвідношенні ААм/АН = 1,3 у вихідній мономерній суміші (Табл. 1), що узгоджується з роботою [216], де це співвідношення ААм/АН = 1. Експериментальні дані з вимірювання питомої протонної провідності зразків з різним вмістом полімерної матриці наведені у Табл. 3.13.

Таблиця 3.13

Протонна провідність мембран з різним складом полімерної матриці

Зразок	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6
σ , мСм/см	2,61	2,85	2,92	3,19	2,58	1,97

Також причиною найкращої провідності цього зразка є значне водопоглинання (див. Рис. 3.9), оскільки адсорбована вода робить протони мобільнішими і забезпечує легше проходження у вигляді іонів гідроксонію H_3O^+ через іонні кластери, що і покращує протонну провідність мембран. Рис. 3.12 демонструє добру кореляцію між водопоглинанням і протонною провідністю мембран.

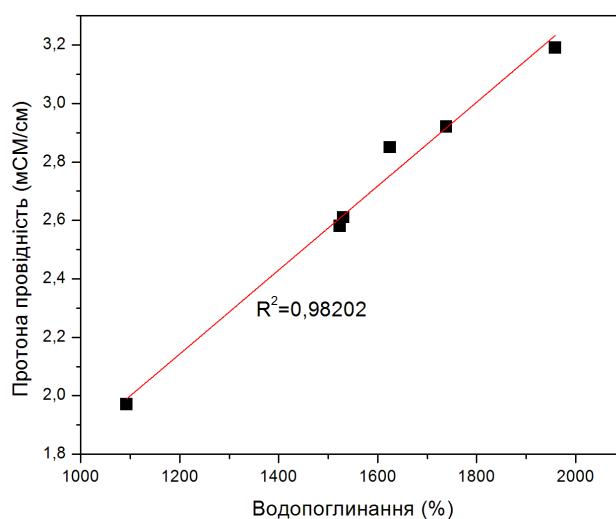


Рис 3.12. Залежність протонної провідності від водопоглинання

3.5. Комп'ютерне моделювання протонного переносу у протонопровідних полімерних мембранах

Спроба спрогнозувати протонну провідність мембран була здійснена з допомогою комп'ютерного моделювання протонного переносу у протонопровідних полімерних мембранах.

Слід відзначити, що теоретичні дослідження протонопровідних мембран до даного часу проведені в основному для мембран Nafion. У найбільш ранніх роботах автори застосовували підходи з використанням великого числа емпіричних параметрів, тому ці методи, хоч і дозволяли зробити деякі висновки про структуру мембрани, не давали можливості моделювати структуру з достатньою достовірністю. Згодом для теоретичних досліджень мембран почали використовувати методи атомістичного моделювання. З їх допомогою відтворено фазовий розподіл полярних фрагментів полімерної метриці, вивчено механізм дифузії води та іонів гідроксонію. Було встановлено також роль сульфовмісних бокових ланцюгів фторполімерів у формуванні протонопровідних каналів у мембранах.

Отаннім часом успішно розвивається метод мезоскопічної динаміки, розроблений на основі методу функціоналу густини [220]. Він дозволяє вивчати структуру і поведінку мембранних систем на великих просторових і часових масштабах.

Найбільш точну інформацію про властивості різних молекулярних груп і механізми протонного переносу дають квантово-механічні обчислення. Пошук альтернативних матеріалів для створення протонопровідних мембран зумовлює потребу теоретичного дослідження їхньої будови і властивостей методами комп'ютерного моделювання.

У теоретичному дослідженні властивостей полімерних та органо-неорганічних мембран, синтезованих методом фотоініційованої полімеризації мономерів (у тому числі таких, що містять сульфогрупи) у присутності золь-гель системи ТЕОС : C_2H_5OH : H_3PO_4 : H_2O , важливим є моделювання і розрахунок їхньої протонної провідності.

Дослідження транспортних властивостей полімерних мембран включає в себе аналіз міжмолекулярної взаємодії і топології іонних каналів, які формуються у полімерній матриці.

Відомо, що властивості полімерів з іоногенними групами суттєво залежать від їх морфології, яка у свою чергу залежить від хімічної будови полімера. Виділяють два механізми, за якими відбувається протонний транспорт [220]. Згідно механізму Гротгуса передача протонів проходить у водному середовищі вздовж центру каналів завдяки безперервному обміну протоном між молекулами води і молекулами гідроксонію. Інший механізм передбачає, що протони можуть передаватись як через дифузійний транспорт іонів гідроксонію H_3O^+ , так і шляхом обміну протонами між сусідніми сульфогрупами, які розташовані вздовж стінок каналів.

Значення протонної провідності у великій мірі залежить від вмісту води у мембрані, яку визначають числом молекул води, що припадають на одну сульфогрупу. Згідно сучасних уявлень здатність протонопровідних матеріалів зв'язувати воду відноситься до її комплексної координації активними групами ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ та ін.). Однак, причини утворення зв'язаних каналів у полімерах ще не до кінця зрозумілі. Так, протонна провідність мембран Nafion суттєво зростає уже при незначних кількостях води, коли об'ємна частка гідратованих іоногенних груп відносно низька і вони мали б існувати у вигляді ізольованих кластерів [220].

У даній роботі побудована модель об'ємного полімера на основі сульфопропілакрилату, фрагменти (шість мономерів) якого утворюють замкнуті цикли із сульфогрупами, направленими всередину кожного циклу. Усі циклічні полімери з'єднані поперечними одинарними зв'язками (число таких з'єднань складало п'ять). Утворена структура нагадувала трубку і моделювала полімерну пору. Біля кожної сульфогрупи координовано по 6 молекул води із середньою довжиною водневих зв'язків $\text{O}\cdots\text{H}$ 1,95 Å.

Побудована система є остаточною моделлю, у якій спостерігається найнижча енергія активації відриву протона від сульфогрупи ($\sim 0,12$ eV) з

його подальшою координацією двома молекулами води. У вигляді катіона H_3^+O (H_2O) протон проходить через три площини полімерних циклів з енергією активації близько 0,08 eV, що є співмірним з енергією теплового руху молекул води при 258 K. З використанням методу молекулярної динаміки виконана оцінка значення коефіцієнта дифузії протона при 25°C для даної моделі, що складає $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Отже, на відміну від результатів, отриманих раніше, (наприклад, у роботі [221], де використано точний метод функціоналу густини і побудовано надто спрощену модель протонного переносу для інших полімерних матеріалів), у запропонованій нами моделі побудовано складну систему, що дозволяє на основі напівемпіричного квантово-хімічного методу PM6 і методу молекулярної динаміки отримувати задовільні результати розрахунку параметрів протонного переносу.

3.6. Висновки до третього розділу

На основі досліджень структури та властивостей синтезованих органо-неорганічних мембран з різним співвідношенням гідрофільного/-гідрофобного компонентів у полімерній матриці, описаних у даному розділі, можна стверджувати:

1. Співвідношення гідрофільного/гідрофобного компонентів полімерної матриці органо-неорганічних мембран має суттєвий вплив на їхню морфологію та властивості.
2. Досліджувані мембрани характеризуються задовільними термічними властивостями. Оскільки для мембран складу PS1SG20 та PS2SG20 не спостерігається наслідків термічної деградації до 250°C, це відкриває можливість ефективного застосування таких мембран у паливних елементах із високими температурами експлуатації та у різних електрохімічних пристроях.
3. Значення водопоглинання для отриманих композитів є надто високим, що буде негативно впливати на їхню розмірну та

механічну стабільність при експлуатації в паливних елементах, проте можливе використання даних композитів у ролі суперадсорбентів.

4. Отримані результати поглинання метанолу для синтезованих композитів дають перспективу застосування їх у метанольному паливному елементі.

Для усунення виявлених недоліків нами досліджено вплив неорганічного компонента та запропоновано інший склад полімерної матриці.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНОГО КОМПОНЕНТА НА ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ МЕМБРАН

4.1. Синтез полімер-неорганічних мембран з різним вмістом неорганічного компонента

Неорганічна складова в полімер-неорганічних мембранах, як правило, покращує термічні і механічні властивості матеріалу, а також знижує проникність палива через мембрану. Впровадження золь-гель системи на основі ТЕОС веде до утворення самозшитої кремнеземної сітки в полімерній мембрані, що й зумовлює покращення її властивостей.

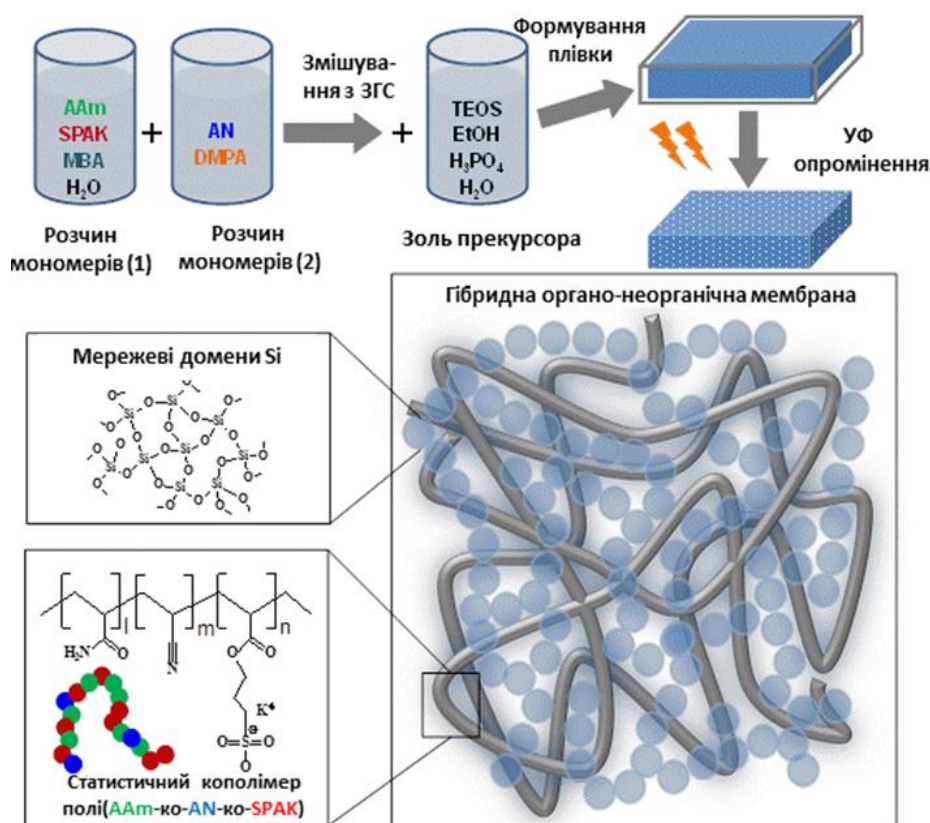


Рис. 4.1. Схема процесу утворення структури органо-неорганічного матеріалу

Для з'ясування впливу вмісту неорганічного наповнювача на властивості мембран були синтезовані композити з різним вмістом кремнезему (див. підрозділ 2.3). Оскільки при дослідженні впливу складу

полімерної матриці на властивості отриманих гібридних мембран оптимальним визначили склад системи PS2, то обрали саме його для наступних досліджень. Склад композицій представлено у Табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Вихідні композиції для синтезу мембран із різним вмістом ЗГС

№	Назва	CPAK, мас. %	ААм, мас. %	АН, мас. %	МБА, мас. %	ЗГС, мас. %
1	PS2SG0	24,5	58,1	16,4	1,0	0
2	PS2SG10	22,5	52,2	14,6	0,9	10,0
3	PS2SG20	20,0	40,5	13,0	0,8	20,0
4	PS2SG30	17,5	34,8	11,3	0,7	30,0
5	PS2SG40	15,0	25,2	9,7	0,6	40,0

Усі синтезовані мембрани були нерозчинні у воді, ацетоні і етанолі, що свідчить про утворення зшитої структури в результаті полімеризаційного процесу. Крім того, мембрани були рівномірної текстури, жовтуваті і без видимих тріщин, прозорі у воді: отже, одержаним мембранам притаманний рівномірний розподіл органічних і неорганічних компонентів [222]. Ці припущення були підтверджені сканувальною і трансмісійною електронною мікроскопією у поєднанні з елементним аналізом методом мапінгу.

4.2. Визначення параметрів формування гібридних мембран з різним вмістом неорганічного компонента

4.2.1. Дослідження кінетики фотоініційованої полімеризації

Для встановлення впливу введеного неорганічного компонента на кінетику фотоініційованої полімеризації були зняті інтерферограми і побудовані інтегральні кінетичні криві у формі *конверсія – час* та їхні диференційні анаморфози, з яких визначили кінетичні параметри процесу.

Час досягнення максимальної швидкості зміни конверсії при введенні золь-гель системи у полімерну матрицю збільшується (Табл. 4.2), що можна

пояснити зростанням в'язкості системи і стеричними факторами, оскільки наявність кремнекисневої сітки сприяє додатковому структуруванню системи. Із збільшенням вмісту ЗГС максимальна швидкість зміни конверсії знижується у ≈ 3 рази, конверсія системи при максимальній швидкості для полімерної композиції також зменшується. Ці дані свідчать про дуже суттєвий вплив вмісту ЗГС на кінетику полімеризаційного процесу у даних системах.

Таблиця 4.2

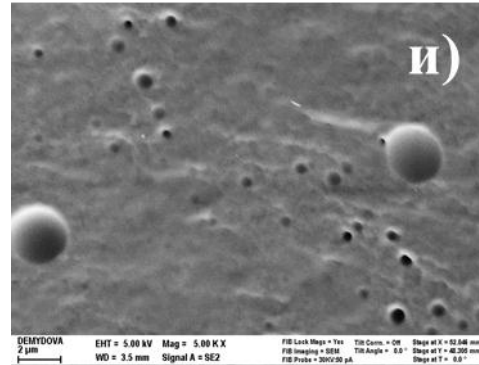
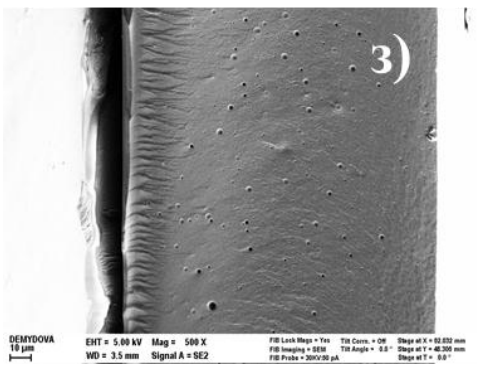
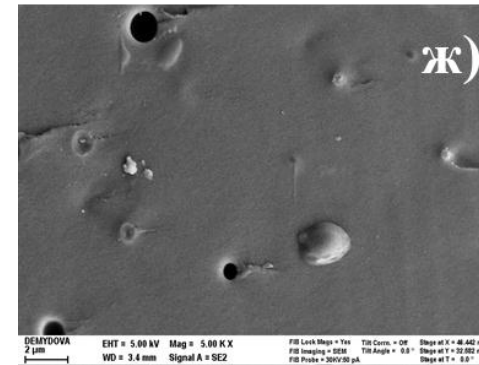
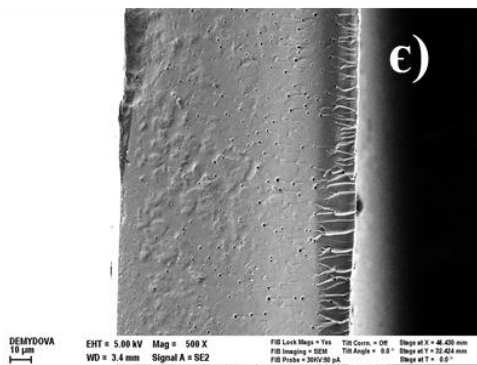
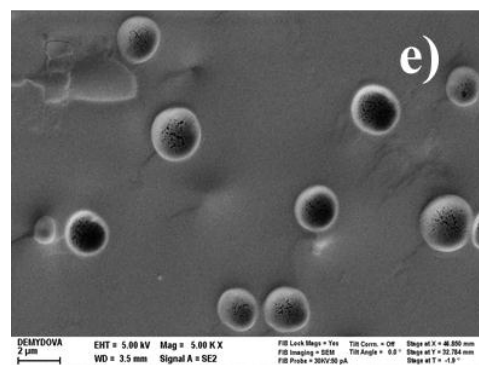
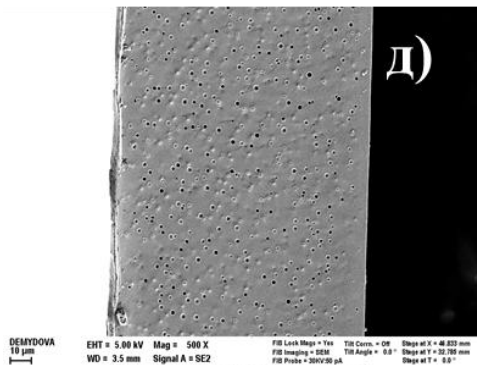
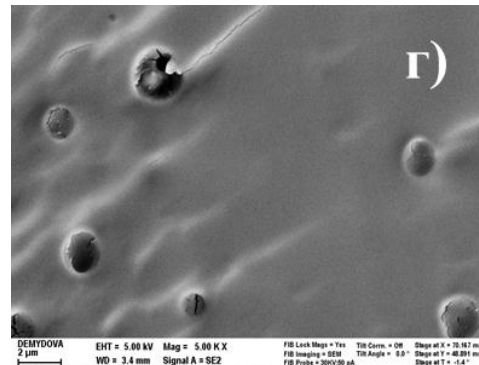
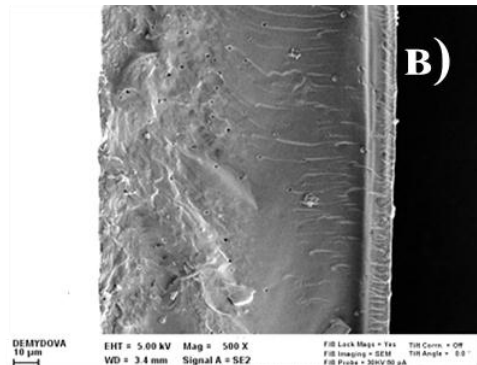
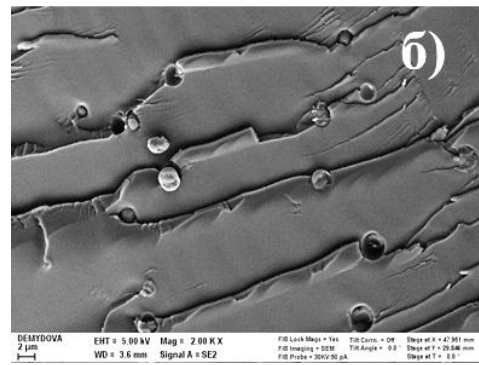
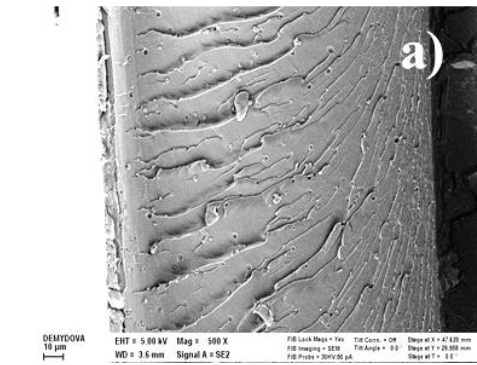
Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації мембран із різним вмістом ЗГС

№	Зразок	Час досягнення $w_{\max}, \tau_{\max}, \text{с}$	Конверсія при $w_{\max}, \text{Р}$	Макс.швидкість зміни конверсії, $w_{\max}, \text{с}^{-1}$
1	PS2SG0	13,6	0,225	0,043
2	PS2SG10	15,8	0,208	0,039
3	PS2SG20	19,1	0,191	0,036
4	PS2SG30	23,5	0,155	0,022
5	PS2SG40	33,6	0,124	0,013

4.2.2. Морфологія органо-неорганічних мембран

Морфологію зразків синтезованих мембран встановили методом сканувальної спектроскопії. Рис. 4.2 презентує морфологію поверхні поперечного зламу відповідно приготовлених мембран. СЕМ знімки полімерної і гібридних мембран порівнювались для виявлення відмінностей у морфології їхніх поперечних перерізів.

Як можемо бачити, всі мембрани є рівномірні і щільні у поперечному перерізі, без тріщин чи окремих включень, що потенційно могли б утворитись при реакціях гідролізу – конденсації золь-гель прекурсора. Водночас спостерігаємо у матрицях декілька сферичних порожнин розміром 1-2 мкм.



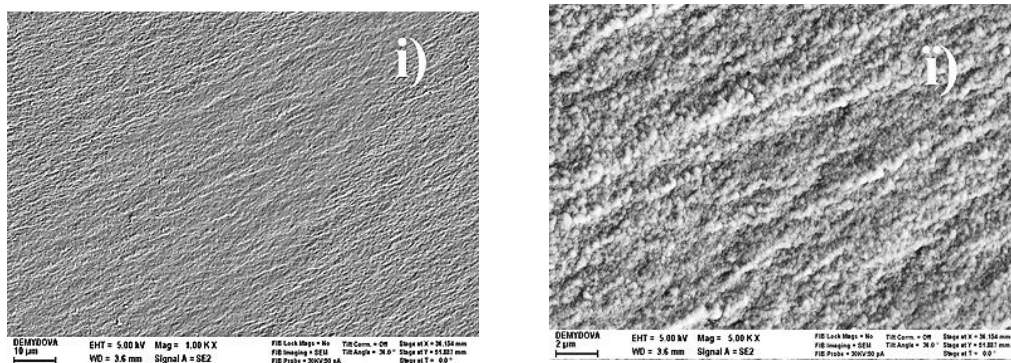


Рис. 4.2. СЕМ знімки поперечного перерізу мембран (при малій (ліворуч) і великій (праворуч) роздільній здатності): а), б) 0%; в), г) 10%, д), е) 20%; є), ж) 30%; з), и) 40% ЗГС; і), ї) ЗГС

Як згадувалось раніше, з одного боку, причиною формування дірок у мембранах може бути випаровування розчинників під час полімеризації, у нашому випадку води, використаної для розчинення мономерів. З іншої сторони, автори [223] вважають, що у гібридних полімер-неорганічних мембранах, коли швидкість випаровування розчинника є вищою, ніж швидкість конденсації сітки $-\text{SiO}_2$, відбувається мікрофазове розділення між гідрофобними і гідрофільними доменами.

Крім того, Рис. 4.2 ілюструє, що із зростанням вмісту неорганічного компонента має місце незначне зниження кількості пор та їхнього розміру. Покращення міжфазової взаємодії при додаванні неорганічного компонента сприяє переходу до взаємопов'язаної фазової морфології. Таким чином, проявляється добра компатибільність неорганічного і органічного компонентів. Для порівняльного аналізу надано СЕМ знімок ЗГС, для якої притаманна зерниста структура, утворена частинками сферичної форми.

Внутрішню морфологію гібридних мембран дослідили також на прикладі мембрани PS2SG20 методом TEM у поєднанні з EFTEM аналізом. TEM знімок поперечного перерізу, наведений на Рис. 4.3а), демонструє, що мембрана є щільною і однорідною.

Елементні мапи Карбону, Силіцію і Оксигену показані на Рис. 4.3 б), Рис. 4.3 в), Рис. 4.3 г). На TEM знімку (Рис. 4.3 а)) помітні невеликі темніші

області. З аналізу EFTEM очевидно, що розміщення темніших областей на TEM знімку співпадає з областями, збагаченими Силіцієм і Оксигеном на відповідних EFTEM знімках (Рис. 4.3 в) і Рис. 4.3г)).

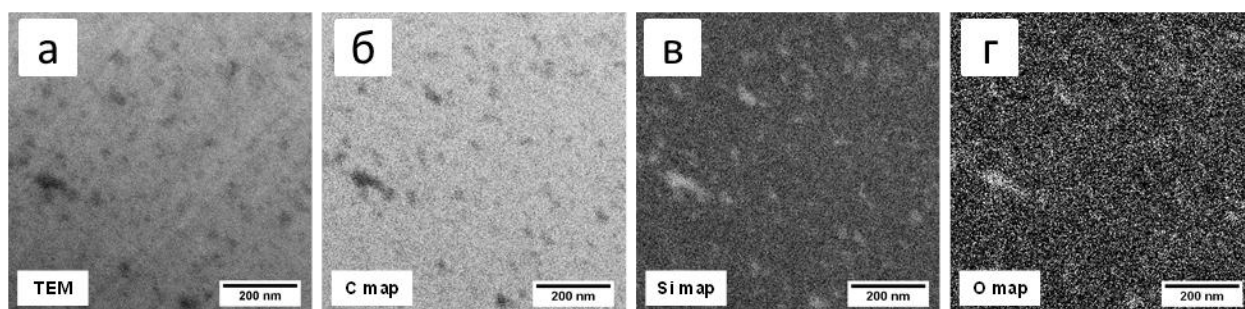


Рис. 4.3. а) TEM знімок ультрамікротомованої тонкої плівки мембрани SG20; б)-г) EFTEM знімки, що показують розподіл різних елементів у мембрані; мапи елементів: б) Карбону, в) Силіцію і г) Оксигену

Із знімків EFTEM випливає, що елементні мапи Силіцію, Оксигену і Карбону доповнюють одна одну, тобто, області, збагачені Силіцієм і Оксигеном, з'являються у місцях з пониженим вмістом Карбону і що розподіл доменів кремнезему у зрізі мембрани є рівномірним. Це спостереження допускає, що гідроліз – конденсація золь-гель прекурсора під час процесу полімеризації ведуть до утворення нанорозмірних кремнеземних доменів, рівномірно розташованих у полімерній матриці.

4.2.3. ІЧ-дослідження хімічного складу мембран

Для визначення хімічного складу синтезованих мембран і підтвердження впровадження кремнезему зразки охарактеризували АТР-ІЧ-спектроскопією. Отримані спектри зразків приготованих гібридних мембран представлені на Рис. 4.4.

Спектри були нормалізовані до смуги поглинання карбонільної групи 1662 cm^{-1} . Як очікувалось, всі спектри подібні між собою та включають однакові смуги, які можна віднести до функційних груп трьох компонентів, що утворюють полімерну матрицю (АН, ААм, СПАК). Найінтенсивніші смуги з максимумами 1662 cm^{-1} і 1614 cm^{-1} відносяться відповідно до Amide I

(валентні коливання C=O) і деформаційні коливання NH₂, типові для спектра поліакриламідру [224, 225]. Крім того, можна побачити смуги з частотами 3403, 3344 і 3197 см⁻¹, які дають аміногрупи [215, 216].

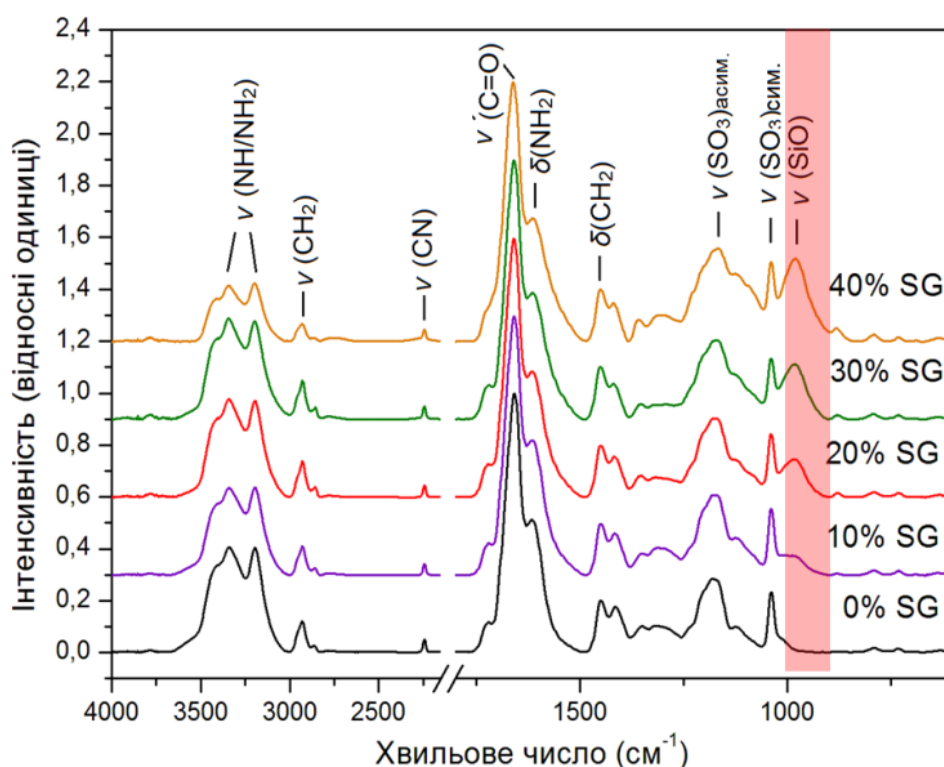


Рис. 4.4. ІЧ-спектри гібридних мембран з різним вмістом ЗГС

Усі спектри мають слабкі піки при 2243 см⁻¹, які можуть давати валентні коливання нітрильної групи акрилонітрилу [224]. На кінець, смуги 1167 см⁻¹ і 1039 см⁻¹ відносяться до симетричних і асиметричних валентних коливань, які спричинені групами -SO₃ у складі СПАК [216, 226].

З іншого боку, певні відмінності між окремими спектрами можна побачити в області, де очікуються адсорбційні смуги, що забезпечуються кремнеземним компонентом. Справді, ІЧ-спектри на Рис. 4.5 підтверджують наявність кремнезему в зразках, приготованих з додаванням золь-гель прекурсора. Так, смуга з частотою 980 см⁻¹ належить Si-O силоксанової сітки (Si-O валентне коливання) [228], і її відносна інтенсивність зростає із збільшенням вмісту золь-гель прекурсора. Зв'язок між максимумом смуги 980 см⁻¹ і вмістом золь-гель прекурсора у реакційній суміші демонструє лінійну залежність (R² 0,984) (Рис. 4.5).

Таким чином, результати АТР-ІЧ-спекроскопії показують, що обидва процеси – фотоініційована полімеризація акрилових мономерів і гідроліз – конденсація кремнеземного прекурсора – відбуваються одночасно, і підтверджують утворення гібридних полімер-неорганічних мембран із змінною часткою кремнеземного компонента [227].

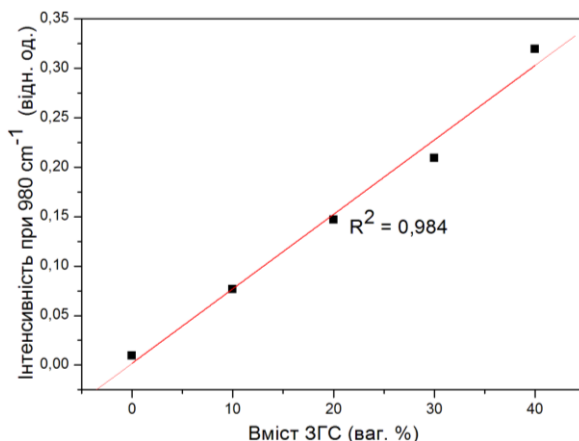


Рис. 4.5. Інтенсивність смуги $\nu(\text{Si-O})$ 980 cm^{-1} як функція вмісту ЗГС

4.3. Дослідження властивостей мембран з різним вмістом неорганічного компонента

4.3.1. Термічні властивості

Дослідження термічної поведінки синтезованих мембран з різним вмістом неорганічного компонента були проведені з використанням ТГА методу. Отримані інтегральні і диференційні термограми мембран наведені на Рис. 4.6 а) і Рис. 4.6б), відповідно.

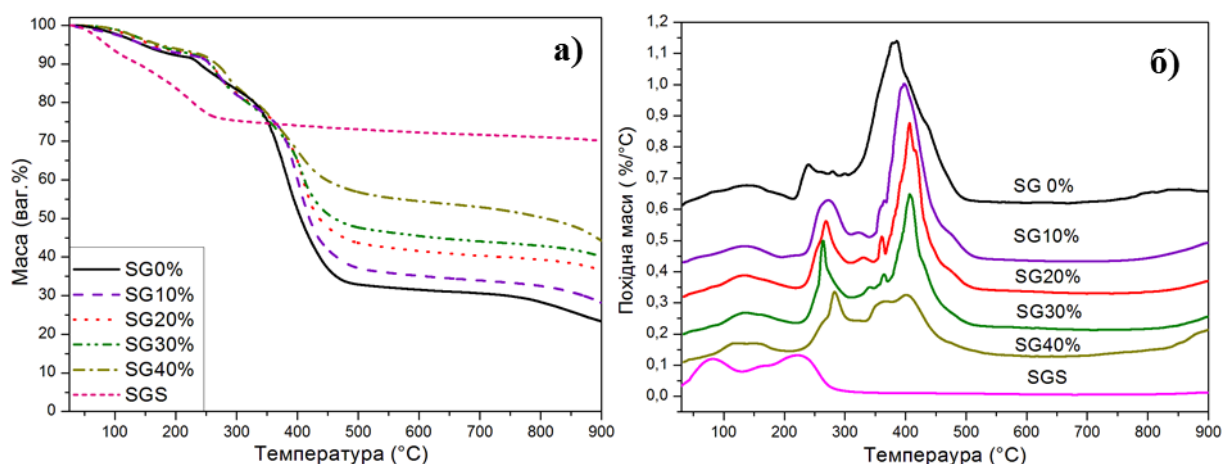


Рис. 4.6. Інтегральні (а) і диференційні (б) термограми мембран з різним вмістом ЗГС

На кривих спостерігаємо три головні стадії термічного розкладу мембран. Перша втрата маси відбувається при температурах до 200°C і відноситься до випаровування води з мембран. Втрата маси при температурі до 100°C типowo пов'язана з випаровуванням "об'ємної" води із зразків [228]. Сульфогрупи, присутні у зразках, зумовлюють гідрофільність мембрани завдяки водневому зв'язуванню молекул води. Ці зв'язки залишаються стабільними навіть при температурі понад 100°C [229]. Такий же механізм має місце також для кремнієвмісних зразків, які також схильні до взаємодії з водою через водневе зв'язування. Більше того, для полімер-неорганічних мембран у цьому температурному інтервалі має місце поліконденсація силанольних груп [230]. Отже, втрата маси, що спостерігається до 200°C, може бути пов'язана із втратою води з мембран. Варто зазначити, що термограма ЗГС містить значну втрату маси лише до 300°C. Основна зміна маси із збільшенням температури до 200°C відбувається внаслідок випаровування фізично адсорбованих молекул води і послідовним процесом втрати алкогольних груп, які утворилися внаслідок реакцій конденсації груп Si-OH та Si-OC₂H₅.

Наступна стадія термічного розкладу, що відбувається між 220°C і 300°C, може бути віднесена до руйнування сульфогруп і бічних ланцюгів полімерного скелету [231]. Температура максимуму другого піку незначно зростає для мембран, що містять кремнезем: 0% ЗГС – 240°C, 10% ЗГС – 272°C, 20% ЗГС – 269°C, 30% ЗГС – 264°C, 40% ЗГС – 283°C.

При температурі понад 350°C мембрани зазнають наступної стадії деградації, що відносять до розкладу головного ланцюга і з'єднувальних містків [232]. Як бачимо, при зростанні вмісту фракції кремнезему максимуми піків поступово зсуваються до вищих температур із такими значеннями T_{max}: 385°C, 400°C, 407°C, 407°C, 401°C у мембранах із вмістом ЗГС: 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, відповідно, у той час як площа піків зменшується як результат зменшення полімерної фракції у зразках.

На основі термогравіметричного аналізу побудовано також залежності втрати маси і залишкової маси для мембран з різним вмістом кремнезему при вибраних температурах (пунктирні лінії на Рис. 4.7). Залишкову масу після термічного розкладу в усіх мембран складає незгораючий залишок. Як і очікувалось, вміст незгораючого залишку поступово збільшується із ростом вмісту неорганічного компонента і демонструє лінійну залежність як функція вмісту золь-гель прекурсора в реакційній суміші. Ці результати узгоджуються із раніше наведеними даними АТР-ІЧС аналізів і підтверджують, що впровадження кремнезему в полімерну матрицю відбулось кількісно у всіх випадках.

З Рис. 4.7 також випливає, що залишкова маса при 350 С залишається на тому ж рівні для усіх мембран, незалежно від вмісту кремнезему. Ці спостереження підтверджують, що процес розкладу, який відбувається у цьому температурному інтервалі відображає термічну поведінку як полімерної, так і неорганічної складових.

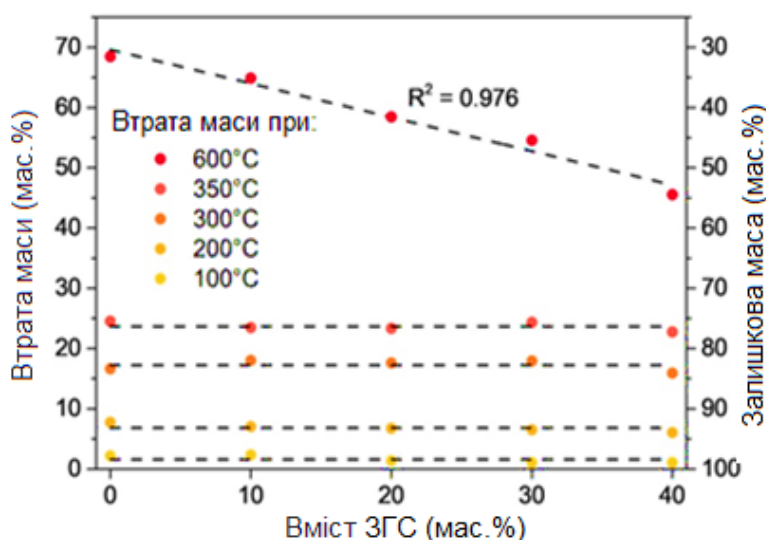


Рис. 4.7. Залишкова маса мембран при різних температурах як функція вмісту ЗГС у реакційній суміші

Теплофізичні характеристики синтезованих гібридних нанокомпозитів були досліджені також методом ДСК. Оскільки у першому циклі нагрівання визначення T_g перекривається випаровуванням летких речовин та процесом релаксації, результати ДСК для зразків мембран були отримані з другого

циклу нагрівання та наведені у Табл.4.3 та на Рис. 4.8. Як очікувалось, композити є аморфні і мають достатньо високу температуру склування. Слід відзначити, що величини T_g поступово зменшуються із збільшенням вмісту неорганічного компонента. З аналізу отриманих даних випливає, що зниження стрибка теплоємності при склуванні добре корелює із зміною T_g , оскільки із збільшення вмісту ЗГС у мембрані вміст полімера зменшується.

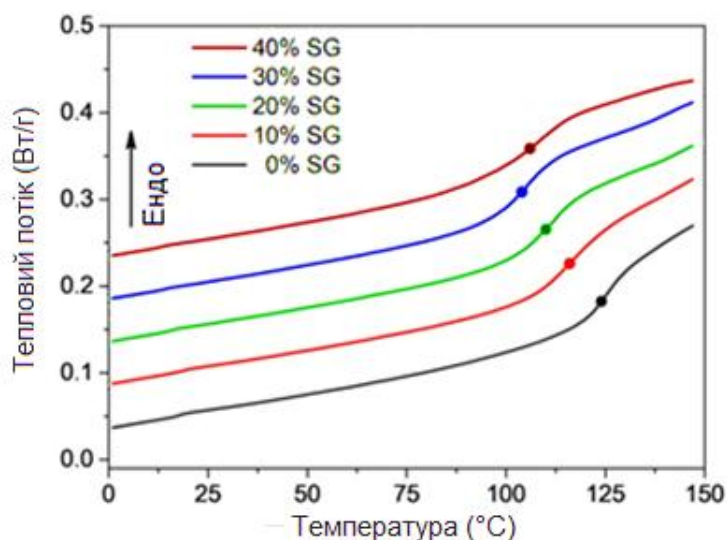


Рис. 4.8. ДСК криві мембран (II цикл нагрівання).
(Крапки на кривих ДСК позначають величини T_g)

Таблиця 4.3

Теплофізичні властивості мембран із різним вмістом доданої ЗГС

Параметри	PS2SG0	PS2SG10	PS2SG20	PS2SG30	PS2SG40
$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	124	116	110	104	106
$\Delta C_{p2}, \text{Дж/Г}\cdot\text{К}$	0,65	0,63	0,60	0,58	0,55
$T_{g2} \cdot \Delta C_{p2}, \text{Дж/Г}$	258	245	230	219	209

Відомо, що при введенні наповнювачів в аморфні полімери змінюється комплекс властивостей композиційного матеріалу внаслідок міжфазової взаємодії на межі поділу полімерної матриці і наповнювача. Така взаємодія приводить до утворення на поверхні наповнювача міжфазових шарів, що відрізняються властивостями від матриці. При наявності сильних зв'язків (адсорбційних, молекулярних та ін.) між полімером і наповнювачем

температура склування T_g наповненого композиту буде вищою. При слабкій адгезії та наявності у міжфазовому шарі пустот і напружень значення T_g композиту буде нижчим від значення T_g матриці [126].

Дослідження ЕФТЕМ підтверджують, що під час полімеризації суміші мономерів одночасно із золь-гель процесом у полімерній матриці формуються нанодомени, збагачені кремнеземом. Ці включення кремнезему збільшують простір між суміжними полімерними ланцюгами, що відповідно приводить до зниження густоти зшивання і збільшення мобільності полімерних ланцюгів. Цей механізм у кінцевому рахунку веде до зниження T_g [232]. Таким чином, дослідження теплофізичних характеристик отриманих гібридних мембран із різним вмістом ЗГС показало, що при введенні неорганічного компонента температура склування зменшується, оскільки змінюється щільність зшивання внаслідок зміни топології композитів.

Порівнюючи результати ТГА і ДСК, можна зауважити деякі відхилення від загальних закономірностей для зразка PS2SG40. По-перше, поступове зниження T_g при збільшенні золь-гель фракції, що є очевидним для мембрани PS2SG30, змінюється до вищих значень T_g для мембрани PS2SG40. По-друге, максимум другого ступеня деградації мембрани зсувається до вищих температур порівняно з іншими зразками з меншим вмістом кремнезему. Більше того, третя стадія розкладу суттєво звужена, на термограмі з'являється додаткове плече. Слід підкреслити, що спроби збільшити вміст доданої золь-гель системи понад 40 мас. % привело до утворення механічно нестабільних і дуже крихких мембран. Допускаємо, що така поведінка і відхилення від основної тенденції пов'язані з деякою нерівномірністю розподілу кремнезему у полімерній матриці при високих ступенях наповнення.

4.3.2. Вільна поверхнева енергія

Цікаво було простежити вплив вмісту неорганічного компонента на зміну гідрофільно/гідрофобного балансу синтезованих гібридних полімер-неорганічних композитів. У Табл. 4.4 наведено експериментально виміряні

значення контактних кутів змочування поверхні плівок та розраховані за рівнянням Оуена-Вендта значення вільної поверхневої енергії та її складових – дисперсійної та водневої.

Таблиця 4.4

Значення контактних кутів змочування та вільної поверхневої енергії для органо-неорганічних мембран з різним вмістом неорганічного компонента

№	Назва	Контактний кут (CH ₂ J ₂), θ, град	Контактний кут (C ₃ H ₈ O ₃), θ, град	Поверхнева енергія, Н/м		
				λ _s ^d	λ _s ^h	λ _s
1	PS2SG0	39,6	36,0	31,87	18,42	50,30
2	PS2SG10	38,9	36,5	30,82	22,24	53,06
3	PS2SG20	36,7	36,9	30,30	22,95	53,25
4	PS2SG30	36,3	37,1	29,75	23,86	53,61
5	PS2SG40	35,8	37,4	29,49	24,29	53,78

Результати, представлені в Табл. 4.4, свідчать про збільшення величини кута змочування поверхні плівок гліцерином і зменшення дийодометаном при зростанні вмісту доданої в полімеризаційну суміш золь-гель системи; це добре демонструє, наприклад, графік залежності величин кутів змочування гліцерином поверхні мембран з різним вмістом доданої ЗГС (R^2 0,964) (Рис. 4.9). Також збільшується вільна поверхнева енергія і її воднева складова, у той же час дисперсійна складова дещо зменшується. Це можна пояснити утворенням щільнішої структури при утворенні кремнекисневого ланцюга у результаті золь-гель процесу – ймовірно утворення водневих зв'язків між акриламідними, акрилатними і силанольними групами, утвореними внаслідок золь-гель процесу ТЕОС, що співпадає з твердженням авторів [233]. У даній роботі кути змочування поверхні гібридних мембран на основі полі(АН-ко-ААм-ко-СПАК) і золь-гель системи на основі ТЕОС значно зростають із збільшенням вмісту ТЕОС, що автори пояснюють більшою гідрофільністю акриламідних блоків порівняно з кремнеземом.

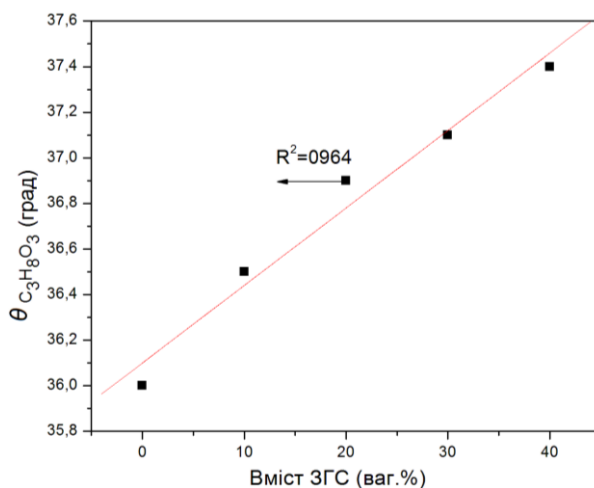


Рис. 4.9. Залежність $\theta(C_3H_8O_3)$ від вмісту ЗГС

За рівнянням Касье-Бакстера оцінено частки поверхні, зайняті неорганічною та органічною фазами. Дані оцінки наведені на Рис. 4.10. Це дозволяє зробити висновок, що синтез мембран пройшов успішно, оскільки співвідношення органічного та неорганічного компонентів у композитах відповідають теоритичним складам полімеризаційної суміші.

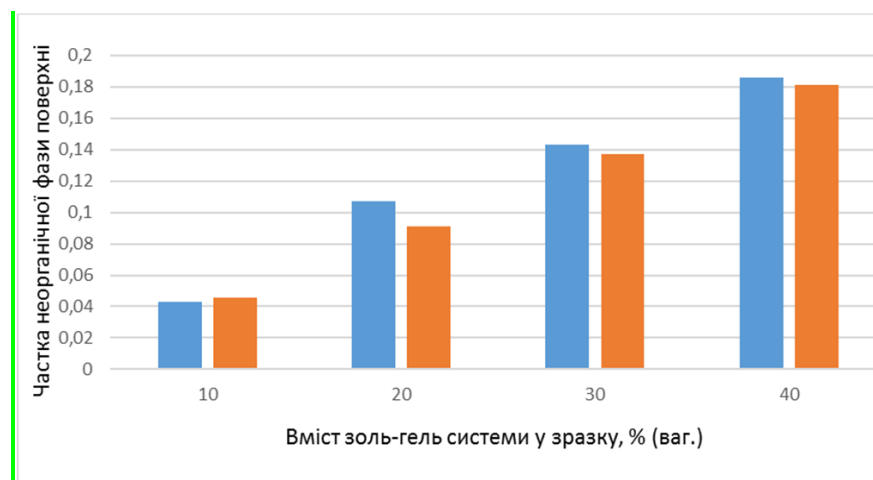


Рис. 4.10. Частки неорганічної фази поверхні мембран vs вміст доданої ЗГС, розраховані за кутами змочування гліцерином (синій колір) і диіодометаном (червоний колір)

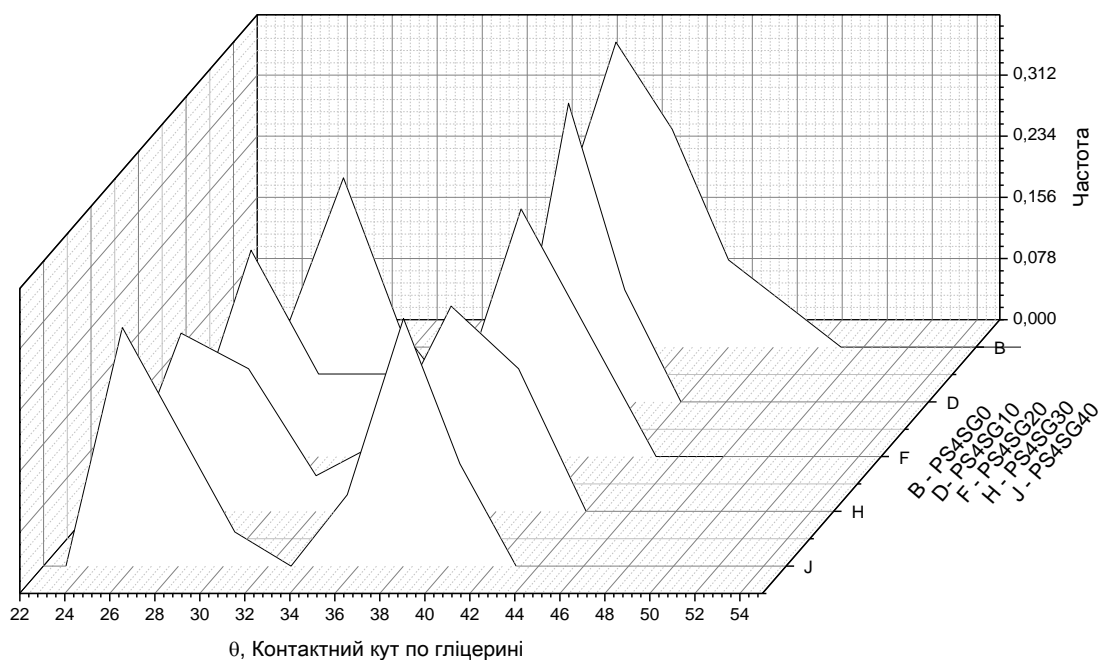


Рисунок 4.11. Гістограми розподілу кутів змочування гліцерином поверхні мембран різного складу: В – 0%; D – 10%; F – 20%; H – 30%; J – 40% ЗГС

З гістограм розподілу кутів змочування поверхонь полімерної та органо-неорганічних мембран (Рис. 4.11) видно, що додавання ЗГС звужує розподіл кутів змочування, що свідчить про формування щільнішої структури.

4.3.3. Сорбційні властивості

Як відзначалось вище, вода сприяє транспортуванню протонів через мембрану від анода до катода, тому протонна провідність у великій мірі залежить від здатності мембран залишатись у гідратованому стані, особливо при підвищених температурах; з іншого боку, надлишкова адсорбція води може викликати втрату розмірної і механічної стабільності. З цих причин підтримання необхідного рівня водопоглинання є визначальним для забезпечення високої протонної провідності мембран.

Результати вимірювання водопоглинання мембран з різним вмістом неорганічного компонента представлено на Рис. 4.12 а). Якщо розглянути тенденції у серії зразків, то бачимо, що водопоглинання збільшується із

зростанням вмісту золь-гель системи. Попередніми дослідженнями встановлено, що кремнезем, одержаний в результаті перетворення золь-гель системи, містить гідрофільні групи SiOH, які утворюють водневі зв'язки і завдяки цьому володіють здатністю збільшувати водоутримання при підвищених температурах [234]. Тому збільшення водопоглинання пов'язуємо з наявністю гідроксильних груп кремнезему: воднево-зв'язана сітка сприяє перестрибуванню протонів завдяки розтягнутим гідратованим шарам.

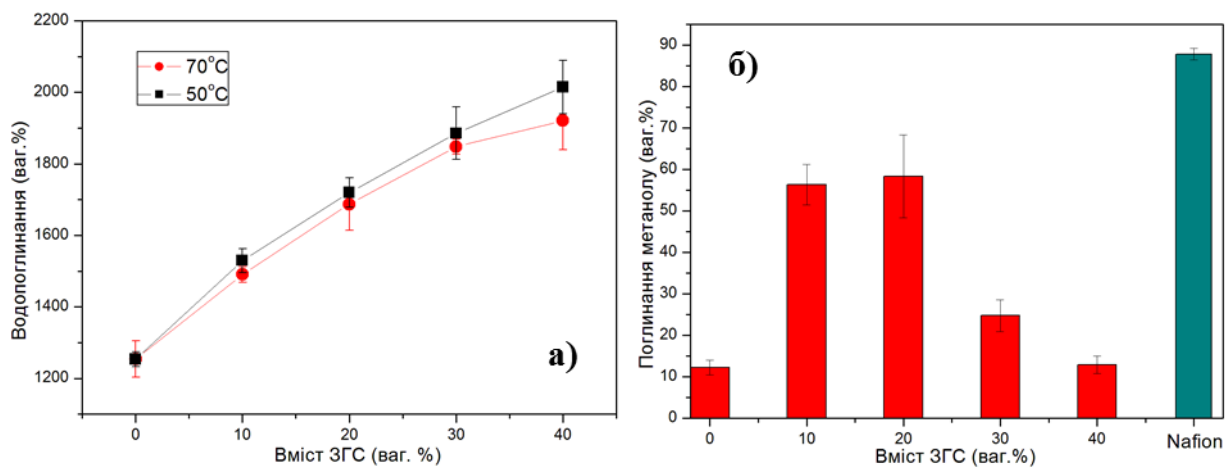


Рис. 4.12. Залежність поглинання а) води, б) метанолу від вмісту ЗГС

Варто зазначити, що при дослідженні водопоглинання при 50°C та 70°C впливу температури на значення водопоглинання практично не виявлено. Також при проведенні вимірювань було помічено, що із збільшенням здатності поглинати воду мембрани втрачають міцність, а композити із вмістом 30 та 40 мас. % ЗГС стають крихкими у зволоженому стані.

На противагу водопоглинанню, поглинання метанолу мембранами із різним вмістом ЗГС не показує монотонного зростання значень із збільшенням вмісту неорганічного компонента. Найбільші значення сорбції метанолу показали мембрани із 10 та 20 мас.%, проте отримані значення для усіх мембран із цієї серії менші в порівнянні із Nafion. Під час експерименту мембрани практично не змінилися у розмірі та не втратили механічних

властивостей. Такі результати роблять можливим застосування мембран у метанольних паливних елементах.

4.3.4. Протонна провідність

Дослідження протонної провідності синтезованих мембран із різним вмістом неорганічного компонента проводили безпосередньо у водневому паливному елементі (Табл.4.5).

Таблиця 4.5

Протонна провідність мембран із різним вмістом ЗГС

Температура, °С	Протонна провідність, мСм/см					
	PS2SG0	PS2SG10	PS2SG20	PS2SG30	Nafion 115 [®]	Nafion 117 [®]
30	9,4	7,6	15,2	12,1	71	24
40	11,1	4,2	15,0	13,5	79	21
50	13,3	1,7	13,7	12,5	86	19
60	2,1	0,2	13,0	3,3	91	16
70	0,3	-	12,1	8,8	80	11
80	-	-	5,0	1,0	85	10

Отримані значення провідності, виміряні при 30 С як функція вмісту ЗГС, показані на Рис. 4.13. Також для порівняння визначили провідність мембрани Nafion 115[®] за цих же умов. Як видно з рисунка, гібридні полімер-неорганічні мембрани мають дещо меншу протонну провідність порівняно з мембраною Nafion 115[®], що знаходиться в межах від 7,6 до 13,5 мСм/см і збільшується із зростанням вмісту кремнезему. Зменшена протонна провідність порівняно з Nafion 115[®] може бути пояснена як результат високого водопоглинання і сильного набрякання полімер-неорганічних мембран.

Поліпшення протонної провідності в гібридних органічно-неорганічних мембранах порівняно з полімерними можна пояснити впливом

неорганічного компонента на іонний транспорт у каналах. При введенні неорганічного компонента загальний об'єм пор збільшується, і це приводить до збільшення об'єму взаємопов'язаних каналів, внаслідок чого і підвищується протонна провідність мембран.

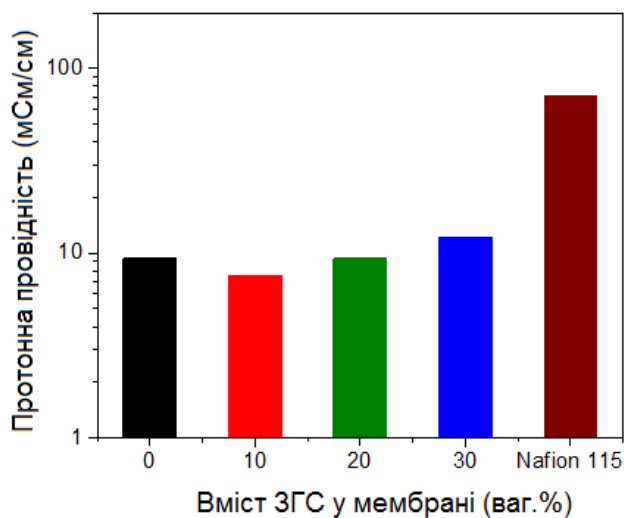


Рис. 4.13. Протонна провідність мембран із різним вмістом ЗГС при 30°C та RH 95%

Цікаво, що при введенні кремнезему протонна провідність спочатку зменшується порівняно з вихідною полімерною мембраною, а тоді поступово зростає із збільшенням вмісту ЗГС.

Також залежність протонної провідності синтезованих мембран від температури досліджено у циклі нагрівання. Провідність мембрани PS2SG20 виміряна за відносної вологості 95% як функція температури представлена на Рис. 4.14 а) у порівнянні із Nafion 115[®]. Як і очікувалось, протонна провідність зростала із збільшенням температури і її температурно-залежна поведінка подібна до Nafion 115[®]. На Рис. 4.14 б) наведені значення протонної провідності мембрани складу PS2SG30, виміряні при відносній вологості 75 %. Отримані значення провідності при таких умовах досягають рівня провідності Nafion 117[®], при цьому досліджуваний зразок функціонував до 110°C. Визначення протонопровідності мембрани PS2SG40

не вдалося провести через надзвичайно велике водопоглинання, що призводить до втрати механічних властивостей та крихкості зразка.

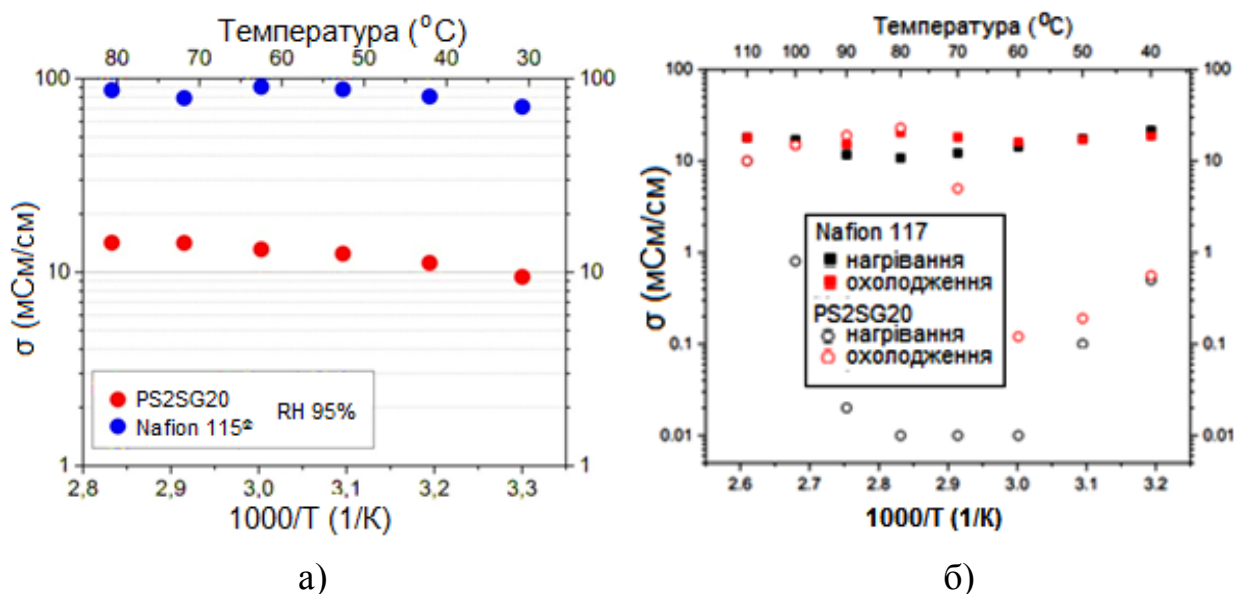


Рис 4.14. Протонна провідність а) PS2SG20 у циклі нагрівання (RH 95%) та б) PS2SG20 у циклі нагрівання (RH 75%)

Для порівняння та аналізу значень протонної провідності, отриманих двома різними способами: з використанням імпедансної спектроскопії (виміри проводилися без підтримання відносної вологості) та безпосередньо у паливному елементі, були проведені додатково виміри для мембрани складу PS2SG20. Так, при 50°C значення, виміряне методом імпедансної спектроскопії, становило $2,85 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Отже, вміст неорганічного компонента впливає на величину протонної провідності мембрани: із збільшенням вмісту ЗГС виміряне значення провідності зростає, проте разом з тим суттєве зростання водопоглинання мембран негативно впливає на їхню механічну стійкість, що є недоліком при застосуванні у паливному елементі. Найкращі результати показала мембрана із 20 мас. % ЗГС.

4.4. Висновки до четвертого розділу

На основі досліджень структури та властивостей синтезованих органо-неорганічних мембран з різним вмістом ЗГС, описаних у даному розділі, отримали наступні результати:

1. Введення неорганічного компонента у полімерну матрицю приводить до покращення міжфазової взаємодії, сприяє переходу до більш взаємопов'язаної фазової морфології.
2. У синтезованих мембран термічна деградація починається значно вище температур функціонування паливного елемента.
3. Вміст неорганічного компонента впливає на сорбційні та протонопровідні властивості мембран: значення водопоглинання та провідності зростають із збільшенням вмісту ЗГС, проте це суттєво зменшує механічну стійкість мембран.
4. Отримані значення протонної провідності співрозмірні із значеннями, виміряними для Nafion 117[®], проте на порядок менші від значень для еталонної мембрани Nafion 115[®].

Проблема, з якою ми зіткнулися, – “компромісна поведінка” протонопровідних мембран щодо водопоглинання та механічних властивостей (тобто, складність досягнути одночасно задовільних показників водопоглинання і механічної міцності) – найактуальніша у цій галузі досліджень і потребує подальшого вивчення.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СУЛЬФОВМІСНОГО КОМПОНЕНТА НА ВЛАСТИВОСТІ МЕМБРАН

5.1. Синтез мембран з різними сульфовмісними акрилатами

Як раніше зазначалося, основна характеристика мембран – протонна провідність – залежить від наявних у ній функційних груп. З літературних джерел відомо, що для забезпечення високого рівня провідності найкраще себе проявили іонні групи, зокрема, $-\text{SO}_3$, тому цікаво було дослідити, як різні сульфовмісні мономерні вплинуть на формування сульфовмісних органо-неорганічних мембран та порівняти їхні властивості.

Синтезу та досліджень протонопровідних мембран на основі СПАК, неважаючи на наявність у складі цього мономера функційних сульфогруп, в літературі не описано. Проте, при аналізі літератури виявилось, що для синтезу гібридних полімер-неорганічних композитів використовують такі сульфомономерні (СМ):

- акриламід-2-метилпропансульфонова кислота (АМПС);
- натрієва сіль стиренсульфонової кислоти (ССNa).

Мембрани, до складу яких входять ці речовини, показали хороші значення протонної провідності (див. п. 1.2.6). Завдяки наявності подвійного зв'язку у молекулі такі мономерні підходять для синтезу мембран методом фотоініційованої кополімеризації за розробленою нами методикою.

З попередніх досліджень відомо, що оптимальним складом полімерної матриці є PS2, а при додаванні до складу вихідної суміші більше 20 мас. % золь-гель системи ТЕОС, незважаючи на підвищення протонної провідності та водопоглинання, композити стають механічно нестійкими, тому було обрано склади мембран, наведені у Табл. 5.1. Для порівняльної характеристики було синтезовано полімерні та гібридні органо-неорганічні (з додавання 10 мас. % ЗГС) мембрани. Методики синтезу мембран, приготування ЗГС аналогічні попереднім.

Вихідний склад мембран із різними сульфомономерами

№	Назва	СМ, мас. %	ААм, мас. %	АН, мас. %	МБА, мас. %	ЗГС, мас. %
1	AMPS2SG0	25,0	57,9	16,1	1,0	–
2	AMPS2SG10	22,5	52,1	14,5	0,9	10,0
3	SPAK2SG0	25,0	57,9	16,1	1,0	–
4	SPAK2SG10	22,5	52,2	14,6	0,9	10,0
5	SSNa2SG0	25,0	57,9	16,1	1,0	–
6	SSNa2SG10	22,5	52,2	14,6	0,9	10,0

У результаті фотоініційованої кополімеризації мономерів у присутності зшивача і фотоініціатора утворились статистичні кополімери зшитої структури (Рис. 5.1 та Рис. 5.2).

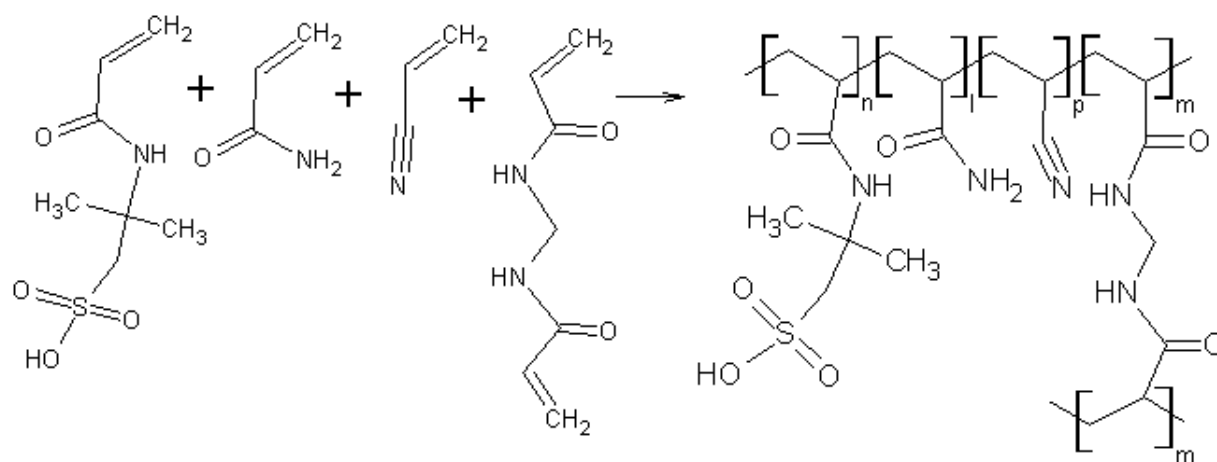


Рис. 5.1. Схема синтезу полі(ААм-ко-АН-ко-АМПС)

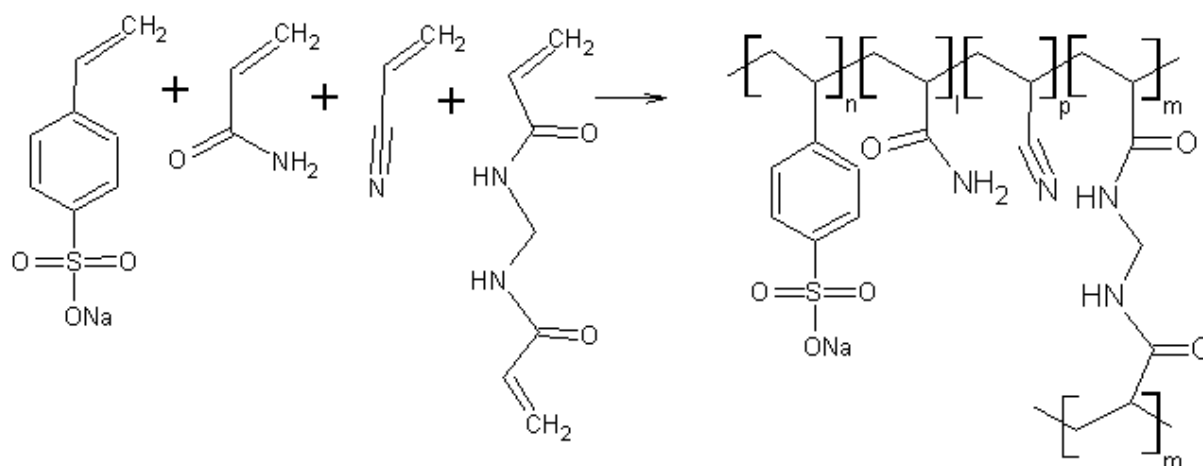


Рис. 5.2. Схема синтезу полі(ААм-ко-АН-ко-ССNa)

5.2. Визначення параметрів формування мембран з різним сульфовмісним компонентом

5.2.1. Морфологія поперечного перерізу мембран

SEM зображення поперечного перерізу синтезованих мембран з різними сульфомономерами у полімерній матриці на основі полі(СПАК-ко-АН-ко-ААМ), полі(АМПС-ко-АН-ко-ААМ), полі(ССНа-ко-АН-ко-ААМ) без введення неорганічного компонента наведені на Рис. 5.3. Як видно, заміна сульфомономера вплинула на внутрішню морфологію отриманих мембран.

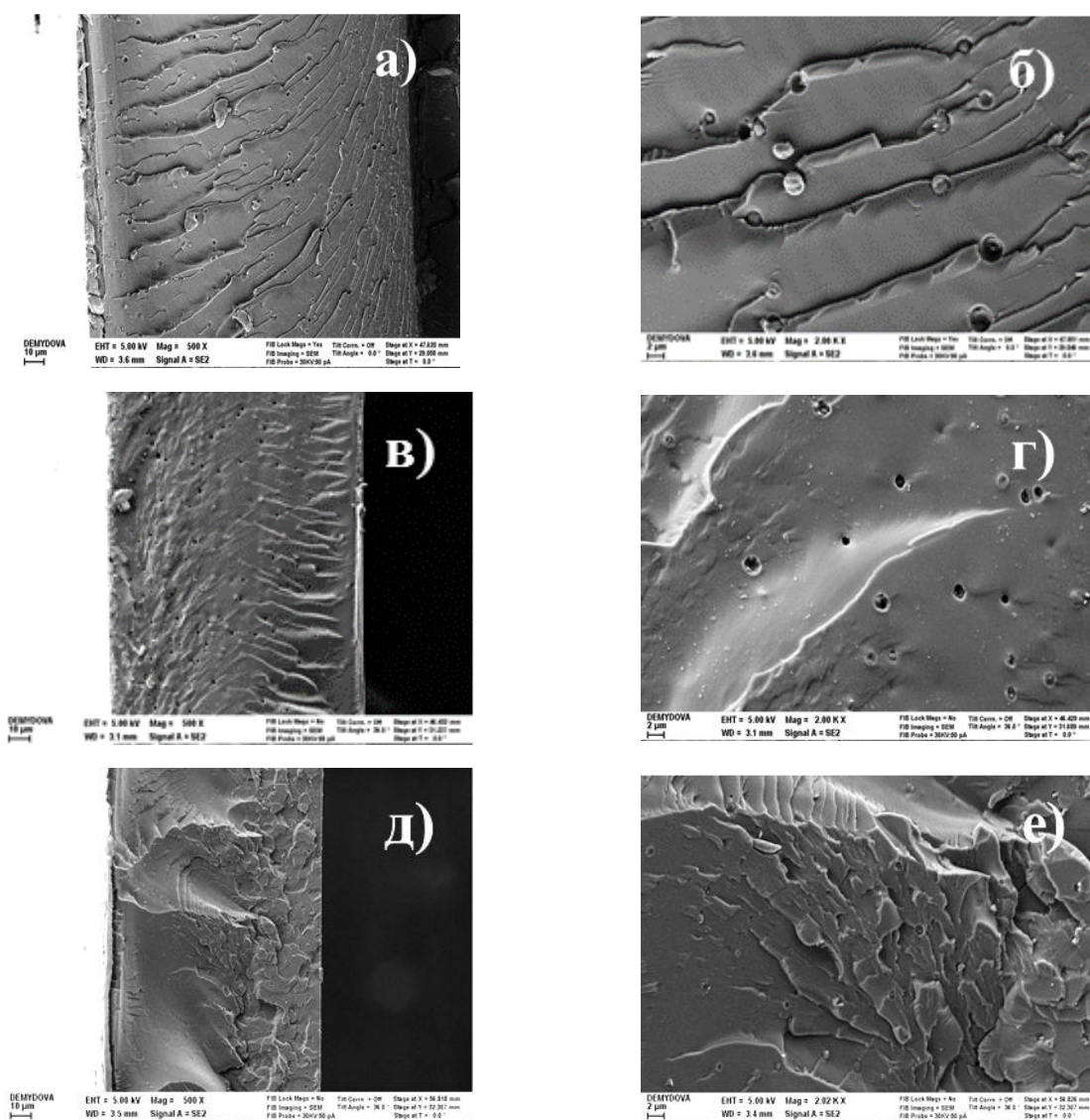
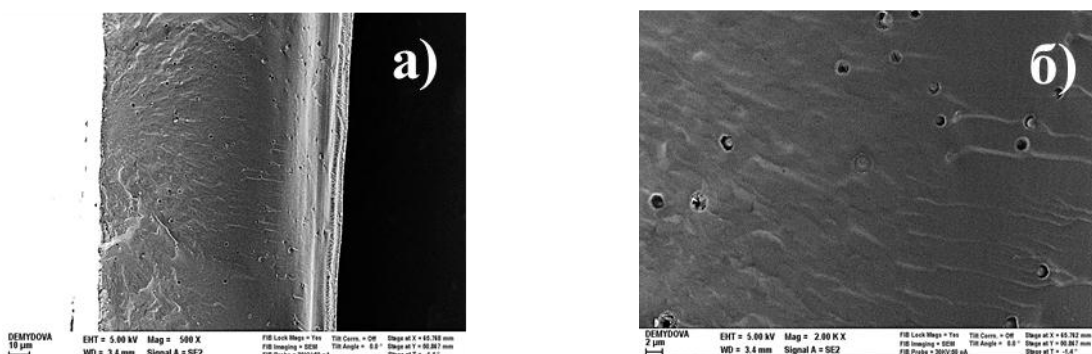


Рис. 5.3. SEM знімки поперечного перерізу мембран (менше (ліворуч) і більше зближення(праворуч)): а), б) SPAK2SG0; в), г) AMPS2SG0, д), е) SSNa2SG0

Якщо полімерна мембрана із СПАК володіє більш одноріною структурою та більш крихким зломом, то у мембранах із ССNa та АМПС спостерігається асиметрична ламінарна дво- та тришарова структури, відповіно. Три шари ламінарної структури мембрани із АМПС можна диференціювати за різницею в їхній текстурі та морфології. Верхній і середній шари однорідні, хоча з різною морфологією, тоді як нижній шар показує більшу неоднорідність при збільшенні. Це можна пояснити тим, що гідрофільна складова прагне “відштовхувати” гідрофобну у напрямку до верхньої та нижньої площин зразка і тим самим спричиняє утворення тришарової структури. Оскільки гідрофільна мережа стає менш рухливою із прогресуванням полімеризації, основна її маса акумулюється у середньому шарі. Несумісність між гідрофільною та гідрофобною складовою призводить до поділу фаз у нижньому шарі. Двошарова ламінарна структура мембрани також утворюється через перерозподіл гідрофільно/гідрофобного балансу при полімеризації полімерної суміші. При зміні сульфомомера у ряду СПАК – АМПС – ССNa можна помітити, що кількість дірок у структурі збільшується, але при цьому їх розмір зменшується.

Із Рис 5.4 помітно, що введення неорганічного компонента у полімерну матрицю значно впливає на морфологію мембран. З попередніх досліджень (п. 4.1.2) відомо, що додавання ЗГС до складу полімерної мембрани полі(СПАК-ко-АН-ко-ААм) приводить до покращення міжфазової взаємодії та сприяє переходу до більш гомогенної фазової морфології. Такий компатибілізуючий ефект також проявляється у мембранах із АМПС та ССNa, ймовірно, через зміну гідрофільно/гідрофобного балансу.



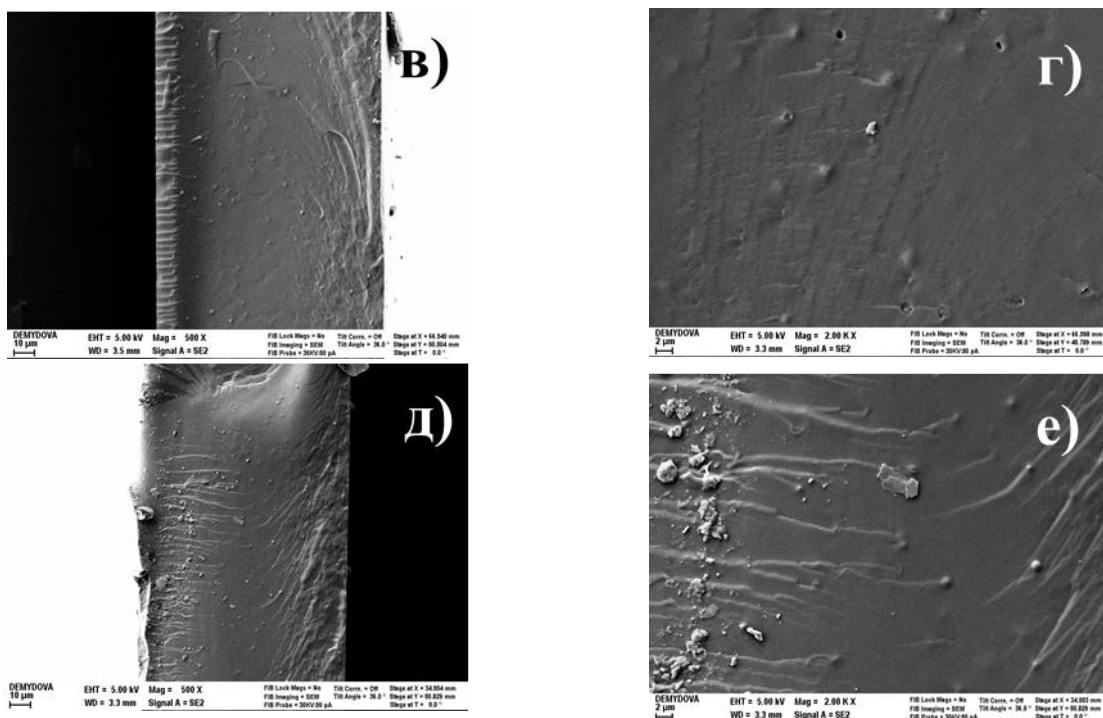


Рис. 5.4. SEM знімки поперечного перерізу мембран (менше (ліворуч) і більше зближення (праворуч)):

а), б) SPAK2SG10; в, г) AMPS2SG10 та д), е)SSNa2SG10

5.2.2. ІЧ дослідження хімічного складу мембран

Функційний склад та структурні характеристики синтезованих гібридних мембран із різними сульфомономерами у полімерній матриці досліджено ІЧ-спектроскопією. Отримані спектри для серії досліджуваних зразків загалом подібні між собою: розташування та інтенсивність піків практично збігаються, що пояснюється наявністю двох повторюваних компонентів у полімерній матриці гібридних мембран (АН і ААм) та повторенням функційних груп у сульфомономерах, але є розбіжності, зумовлені наявністю інших функційних груп. Як і у попередніх дослідженнях, вигляд отриманих спектрів схожий до спектра поліакриламиду.

У всіх спектрах спостерігаються широкі смуги в області $3100-3400\text{ см}^{-1}$. Характерною особливістю NH- груп є їхня схильність до утворення водневих зв'язків. Спостерігаються дві смуги поглинання при 3341 см^{-1} , які належать до симетричного валентного коливання $\nu_s(\text{N-H})$, та при 3196 см^{-1} ,

які належать до асиметричного коливання $\nu_{as}(N-H)$ первинних амінів, відповідно, вільних і зв'язаних. У випадку мембрани AMPS2SG10 через наявність групи вторинного аміну пік при 3341 см^{-1} більш інтенсивний [235]. Частково перекритий пік при 3428 см^{-1} відповідає валентним коливанням O-H груп води та відображає гідрофілізацію мембран.

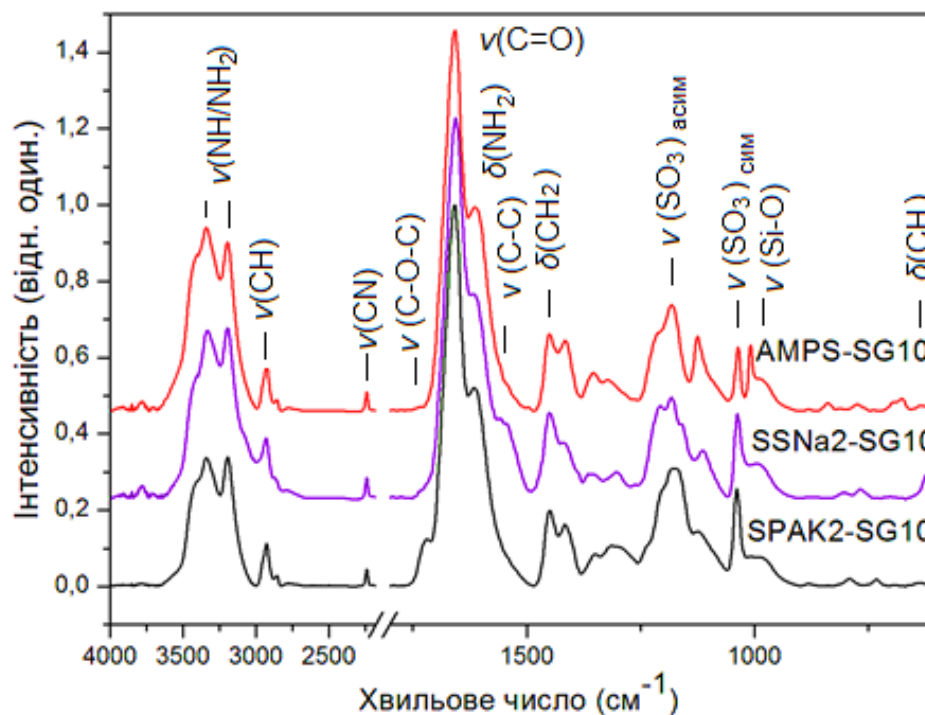


Рис. 5.5. ІЧ-спектри мембран з різними сульфовмісним компонентом у полімерній матриці

Валентні асиметричні та симетричні коливання $\nu(C-H)$ у CH , CH_2 та CH_3 групах вуглецевого скелету зареєстровані у діапазоні $2940 - 2790\text{ см}^{-1}$.

Також аналіз отриманих пектрів свідчить, що у структурі мембран наявний акрилонітрил, оскільки смуга при 2243 см^{-1} характерна для валентних коливань ціанідної групи CN .

На ІЧ-спектрах спостерігаються піки при 1657 см^{-1} та “плече” при 1614 см^{-1} , які відповідають коливанням групи Amide I, пік при 1554 см^{-1} – коливання групи Amide II, що характерно для первинних амідів. Смуга коливання Amide II частково маскується інтенсивною смугою поглинання

карбонільної групи Amide I. На противагу іншим двом, у спектрі із СПАК наявний пік при 1720 см^{-1} , пов'язаний із C–O–C зв'язком.

Лише у випадку ІЧ-спектра мембрани SSNa2SG10 спостерігається пік при 1557 см^{-1} , що притаманно валентним коливанням зв'язків ароматичного кільця, та при 623 см^{-1} розташована смуга поглинання неплоских деформаційних коливань C–H бензенового кільця.

Відомо, що смуги поглинання в “області відбитків пальців” належать до деформаційних коливань OH, CH і CH₂ груп у діапазоні $1500 - 1200\text{ см}^{-1}$ та валентних коливань C–O і C–C при $1200 - 950\text{ см}^{-1}$. Варто зазначити, що смуги поглинання з піками при 1180 , 1125 та 1040 см^{-1} відносяться до валентних коливань сульфогруп $\nu(\text{S}=\text{O})$, що свідчить про кополімеризацію сульфомономерів. Оскільки смуги поглинання асиметричного валентного коливання Si–O–Si груп при 1206 см^{-1} маскуються, то широка смуга поглинання із центром при 995 см^{-1} (у випадку мембрани із СПАК помітне зміщення до 985 см^{-1}), характерна для валентних коливань Si–OH, дозволяє зробити висновок про успішне введення неорганічного компонента.

5.3. Властивості орґано-неорґанічних мембран з різними сульфовмісними компонентами

5.3.1. Термічні властивості

Результати дослідження термічної стійкості мембран наведені на Рис. 5.6. На термограмах спостерігаються три основні області втрати маси. Перша стадія втрати маси відбувається вище температури 100°C , яка очевидно, пов'язна із десорбцією зв'язаної води. Також у цьому діапазоні температур відбуваються внутрішні зміни у структурі полімерного скелету (Табл. 5.2).

У температурному діапазоні від 180°C до 350°C спостерігається друга стадія втрати маси, оскільки відбуваються початкові процеси руйнування полімерної матриці, а саме: втрата побічних функційних груп та зшиваючих зв'язків (-CO-O-). Такі процеси термічної деграції призводять до фінальної

втрати маси у діапазоні температур 350 – 550°C. На цьому етапі відбувається руйнування полімерного скелету.

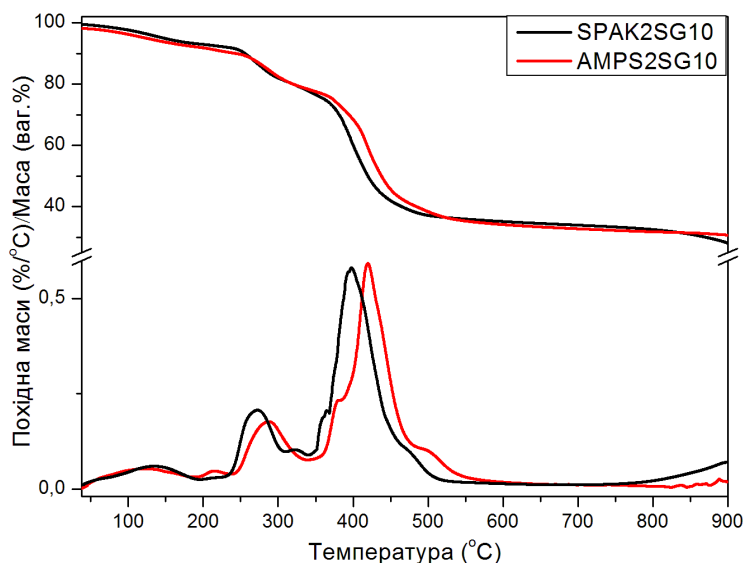


Рис. 5.6. Інтегральні та диференційні термограми полімер-неорганічних мембран з різними сульфовмісними компонентами

Таблиця 5.2

Термічна поведінка полімер-неорганічних мембран із різними сульфоконпонентом

Зразок	I етап		II етап		III етап		T _d , °C (5%)
	T _{max} , °C	Втрата маси, %	T _{max} , °C	Втрата маси, %	T _{max} , °C	Втрата маси, %	
AMPS2SG10	129	7,81	287	21,65	420	65,29	124
SPAK2SG10	134	6,97	272	22,19	398	63,92	148

З аналізу отриманих термограм випливає, що загалом поведінка термічної деградації мембран AMPS2SG10 і SPAK2SG10 аналогічна з приблизно однаковими втратами маси. Проте під час другої стадії руйнування поряд з основною втратою маси спостерігається ще одна незначна (2 - 3 мас. %). При цьому у мембрані із АМПС ця втрата маси відбувається до основної, а у випадку композиту із СПАК – після основної.

T_{\max} першої стадії вища у мембрани SPAK2SG10. Із підвищенням температури різниця T_{\max} мембран із різними сульфовмісними компонентами збільшується, при цьому мембрана AMPS2SG10 показує вищі значення.

На отриманих ДСК кривих не проявляється екзотермічний (кристалізація) чи ендотермічний (плавлення) ефекти, проте спостерігається процес склування. Такий ефект притаманний аморфним полімерам і пов'язаний із зміною локальних ступенів свободи через зміни кутів скручування уздовж полімерної матриці та виникненням сегментарних рухів із можливістю взаємодії із сусідніми ланцюгами. Характеристики процесу склування наведені у Табл. 5.3.

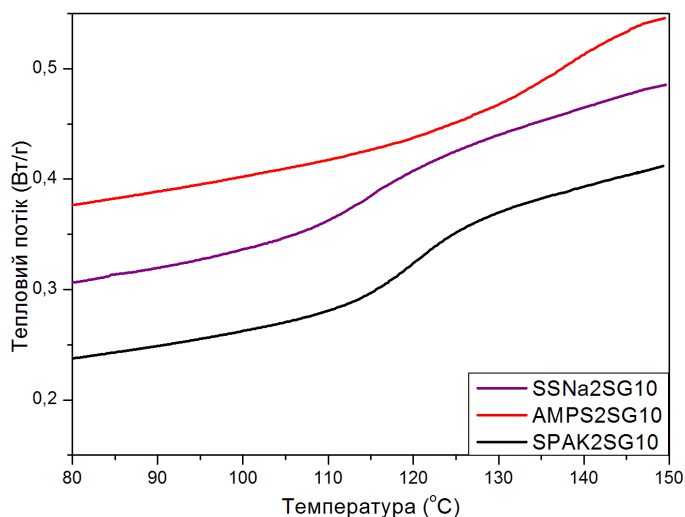


Рис. 5.7. ДСК криві органо-неорганічних мембран із різними сульфовмісними компонентами (II цикл нагрівання)

Таблиця 5.3

Теплофізичні властивості органо-неорганічних мембран із різними сульфоконponentами

Параметри	AMPS2SG10	СПАК2SG10	SSNa2SG0
$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	133	116	113
$\Delta C_{p2}, \text{Дж/г}\cdot\text{К}$	0,65	0,63	0,56
$T_{g2}\cdot\Delta C_{p2}, \text{Дж/г}$	264	245	216

Слід відзначити, для полімер-неорганічних мембран на основі полі(СПАК-ко-АН-ко-ААм) та полі(ССNa-ко-АН-ко-ААм) значення T_g практично не відрізняються, проте температура силування гібридної мембрани на основі полі(АМПС-ко-АН-ко-ААм) вона дещо вища.

5.3.2. Сорбційні властивості

Значення водопоглинання мембран визначається природою використаного сульфовмісного мономера. Значення водопоглинання полімерних мембран на основі різних сульфовмісних-скадових при температурі 50°C становили: AMPS2SG0 - 1306 (± 42) %, SPAK2SG0 – 1254 (± 51)%, SSNa2SG0 – 1087(± 37) %.

Кополімер, до складу якого входить натрієва сіль стиренсульфонової кислоти, характеризується значно нижчими величинами водопоглинання порівняно з кополімерами, до складу яких входять акриламідо-2-метилпропансульфонова кислота і калієва сіль 3-сульфопропілакрилату, очевидно, у зв'язку з тим, що сульфогрупи стиренсульфонату, безпосередньо приєднані до бензольного кільця, мають меншу мобільність і збільшують гідрофобність. Вищі значення водопоглинання мембран, до складу яких входить АМПС, пов'язані із високою гідрофільністю функційних груп у складі цього сульфомономера.

5.4. Висновки до п'ятого розділу

З отриманих у данному розділі результатів можна зробити наступні висновки:

1. Природа сульфомономера визначає морфологію одержаних кополімерів та полімер/неорганічних композитів: полімерна мембрана із СПАК володіє однорідною структурою, у мембранах із ССNa та АМПС спостерігається асиметрична ламінарна дво- та тришарова структура.

2. Досліджувані мембрани володіють задовільними теплофізичними характеристиками для застосування у метанольному паливному елементі.
3. Значення водопоглинання знижується для полімерних мембран із сульфокрилатами в ряду AMPS>СПАК>SSNa.

РОЗДІЛ 6

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ

ПОЛІ(АА-КО-АН-КО-СПАК)/КРЕМНЕЗЕМНИХ МЕМБРАН

6.1. Синтез полі(АА-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)-кремнеземних мембран

На основі аналізу результатів досліджень, описаних у попередніх розділах, зроблено висновки щодо стратегії удосконалення мембран для досягнення властивостей, що ставляться для їхньої успішної експлуатації у паливних елементах. Для того, щоб збалансувати властивості водопоглинання – міцність – протонна провідність, було вирішено здійснити наступні кроки:

- оптимізувати склад мономерної суміші для синтезу полімерної матриці, яка буде володіти кращими механічними властивостями при водопоглинанні. Вирішено замінити акриламід на акрилову кислоту (АК) для отримання більш однорідної вихідної суміші мономерів та зменшення кількості розчинника. Функційна група –СООН, наявна в акриловій кислоті, може впливати на підвищення здатності мембран проводити протони;

- оскільки збільшення кількості зшивача не виправдало очікувань, було прийнято рішення замінити зшивач для ефективнішого зшивання мономерних ланок та контролю зміни розмірів мембран під час роботи у вологому середовищі. Із ряду випробуваних сполук найкращі результати показали мембрани із полі(етиленглікольакрилатом) та етиленгліколь-диметилакрилатом (ЕГДМА). У цьому розділі описано мембрани із використанням ЕГДМА у якості зшиваючого компонента;

- для дослідження впливу неорганічного компонента на властивості мембран зменшити вміст ЗГС максимум до 10 мас. %, оскільки із збільшенням вмісту ЗГС разом із підвищенням протонної провідності міцність мембран погіршується.

Синтез полі(АА-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА) кремнеземних мембран здійснювали за аналогічною методикою, як у попередніх дослідженнях (див. підрозділ 2.1.3). Як фотоініціатор процесу полімеризації був застосований IRGACURE 651. Схема синтезу полімерної матриці гібридної мембрани представлена на Рис. 6.1.

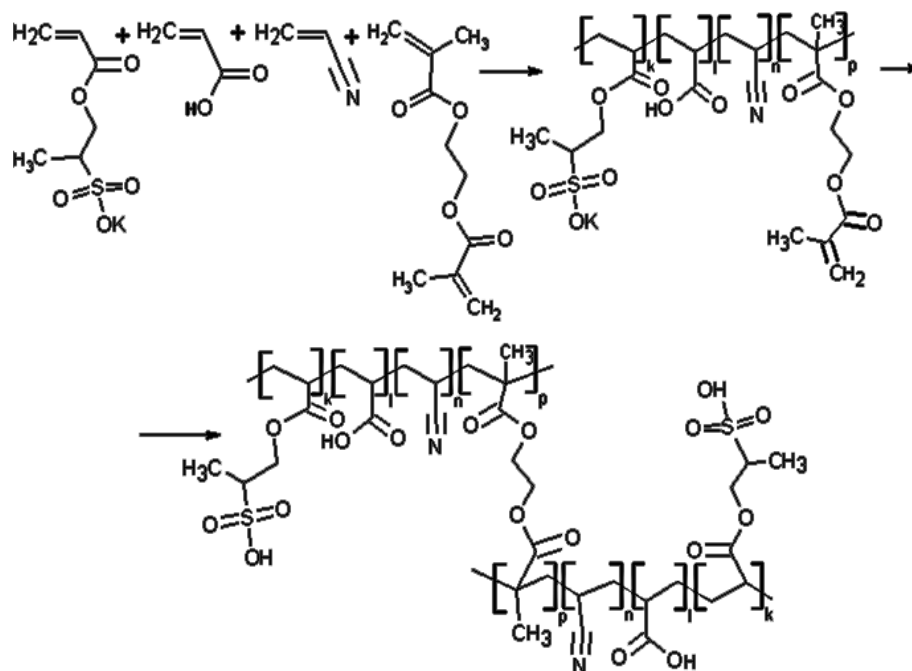


Рис. 6.1. Схема синтезу полі(АА-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)

Для реалізації цих завдань були синтезовані полімерні мембрани без та з додавання неорганічної складової, склад яких наведений у Табл. 6.1. Мольне співвідношення між мономерами СПАК : АК : АН: ЕГДМА = 44 : 8 : 13 : 35.

Таблиця 6.1

Вихідні композиції для синтезу мембран

№	Назва	СПАК, мас. %	АК, мас. %	АН, мас. %	ЕГДМА, мас. %	ЗГС, мас. %
1	S1	25,0	15,0	33,0	27,0	-
2	S2	24,8	14,9	32,6	26,7	1,0
3	S3	24,3	14,5	32,0	26,2	3,0
4	S4	23,8	14,2	31,4	25,6	5,0
5	S5	23,2	14,0	30,7	25,1	7,0

Одержані мембрани у вигляді тонких плівок (100 – 150 мкм) були прозорі з жовтим відтінком, еластичні. Високий вихід гель-фракції (> 91%) свідчить, що реакція кополімеризації пройшла до високих конверсій, формуючи зшиту структуру нанокompозиту (Табл. 6.2).

Таблиця 6.2

Гель-фракція мембран на основі полі(АА-ко-AN-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)

Зразок	S1	S2	S3	S4	S5
Гель-фракція, мас. %	94,7	91,6	91,4	91,9	91,8

6.2. Визначення параметрів формування мембран на основі полі(АА-ко-AN-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)

6.2.1. Визначення кінетичних закономірностей полімеризації

Кінетичні залежності вільно-радикальної фотоініційованої кополімеризації полімеризаційної системи, встановлені методом лазерної інтерферометрії, представлено на Рис. 6.2.

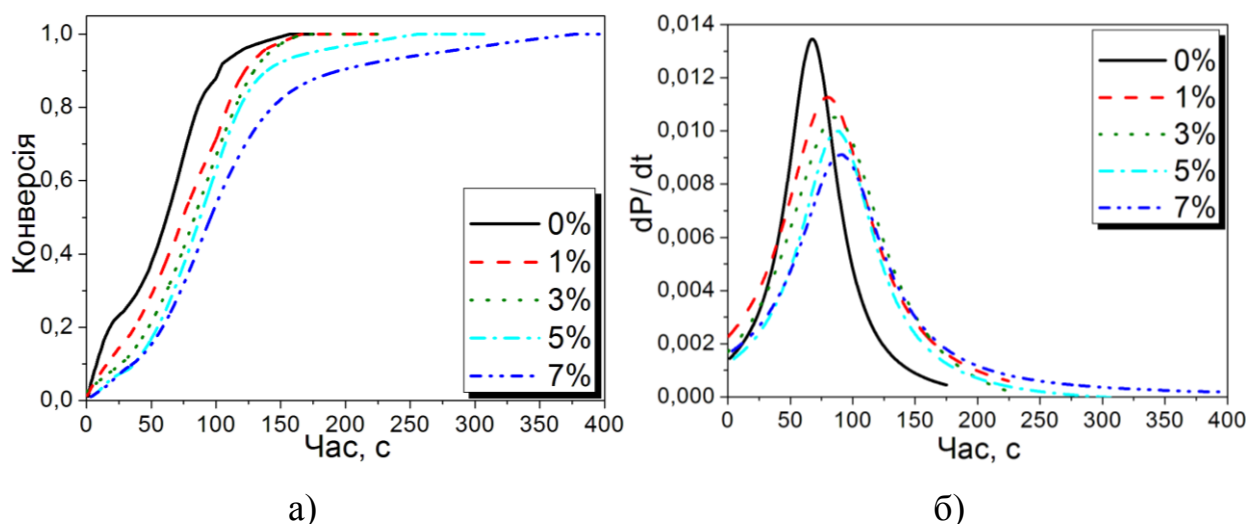


Рис. 6.2. Інтегральні а) та диференційні б) кінетичні криві фотоініційованої полімеризації мембран S1 – S5

Отримані інтегральні і диференційні криві фотоініційованої полімеризації дозволяють визначити кінетичні параметри процесу. Максимальна швидкість w_{\max} полімеризації на стадії автоприскорення,

відповідна конверсія P і час τ_{\max} досягнення w_{\max} були визначені методом цифрового диференціювання інтегральних кінетичних кривих (Табл. 6.3).

Таблиця 6.3

Кінетичні параметри фотоініційованої полімеризації мембран

№ п/п	Зразок	Час досягнення $w_{\max}, \tau_{\max}, \text{с}$	Конверсія при w_{\max}, P	Макс. швидкість зміни $P, w_{\max}, \text{с}^{-1}$
1	S1	68	0,57	0,014
2	S2	80	0,56	0,011
3	S3	86	0,52	0,011
4	S4	90	0,51	0,010
5	S5	92	0,48	0,009

Кінетичні параметри показують зменшення максимальної швидкості реакції при додаванні ЗГС від $0,014 \text{ с}^{-1}$ до $0,009 \text{ с}^{-1}$. Час, при якому досягається w_{\max} , зростає від 68 с для зразка S1 до 92 с для зразка S2. Конверсія при w_{\max} у досліджуваних системах змінюється від 0,57 (S1) до 0,48 (S5).

6.2.2. Дослідження морфології мембран з використанням ЕДС

Морфологію зразків мембран встановили методом сканувальної спектроскопії. СЕМ зображення поперечного перерізу поліакрилатної і поліакрилат/кремнеземних мембран з різним вмістом кремнезему складу S1 – S4, наведені на Рис. 6.3, підтверджують, що структура матеріалів є гомогенною без видимого фазового розділення. Візуалізуються окремі пори розміром не більше 2 мкм. Мембрана S5, судячи зі знімка, має дещо нерівномірну структуру, що може бути зумовлено утворенням доменів кремнезему більших розмірів.

Отже, робимо висновок, що при додаванні ЗГС змінюється гідрофобно/гідрофільний баланс, що призводить до змін внутрішньої морфології мембран. Із СЕМ знімків (Рис. 6.3) видно, що збільшення

неорганічного компонента сприяє утворенню більш неоднорідної структури композита.

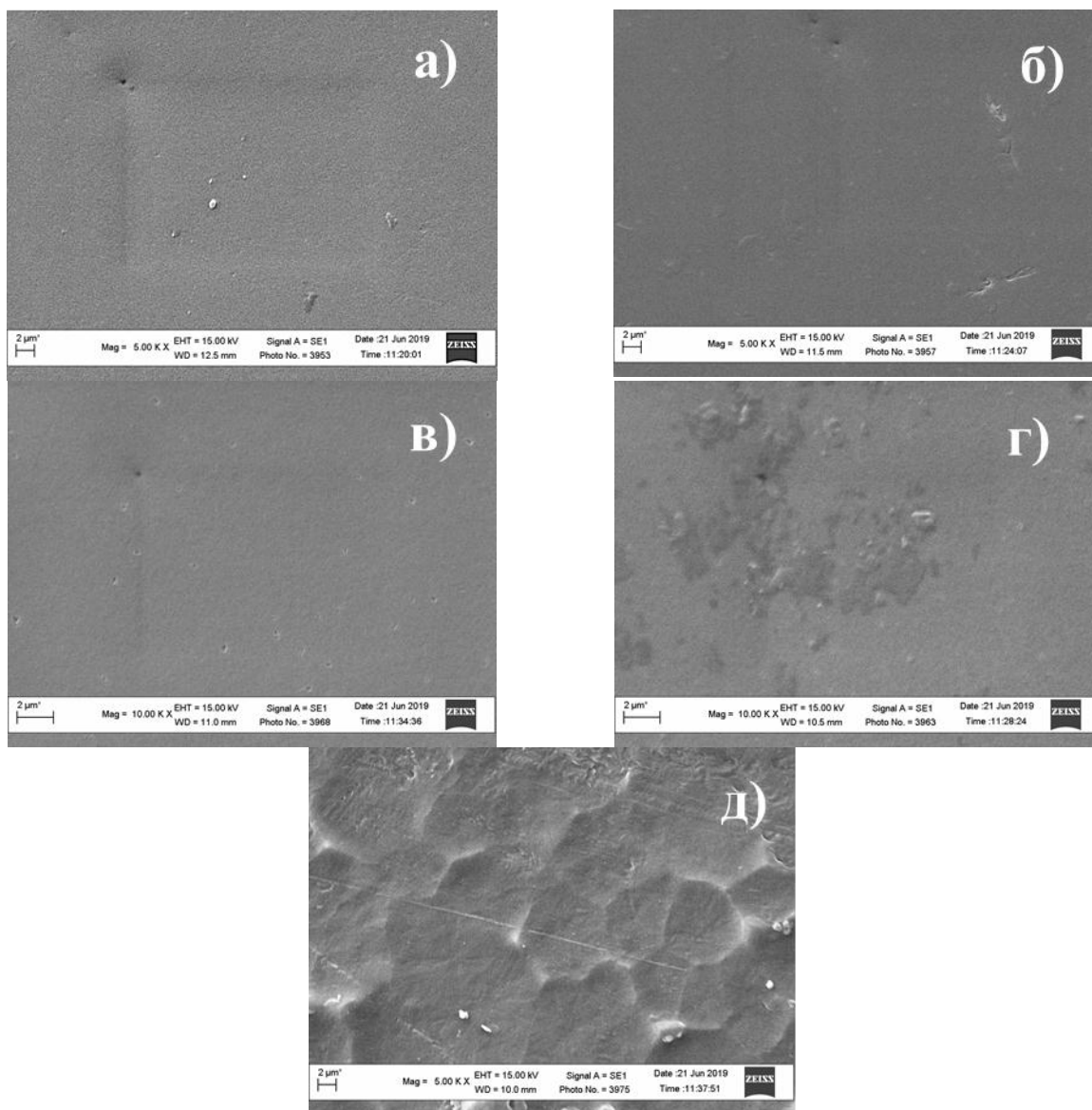


Рис. 6.3. СЕМ зображення поперечного перерізу мембран
а) S1; б) S2; в) S3; г) S4; д) S5

На Рис. 6.4 подано СЕМ фотографії поперечного перерізу мембрани S1 при меншому (ліворуч) і більшому (праворуч) зближенні та Nafion 115® для порівняння структур. Отже, структура синтезованого полімера складу S1 однорідна, без включень чи фазових розділень, зустрічаються поодинокі дірки. На противагу цьому, у мембрани Nafion 115® помітно “рвану” структуру при зламі, можливо, через пластичність матеріалу. Також у

структурі еталонної мембрани наявні дірки більшого розміру у більшій кількості, ніж у структурі мембрани S1.

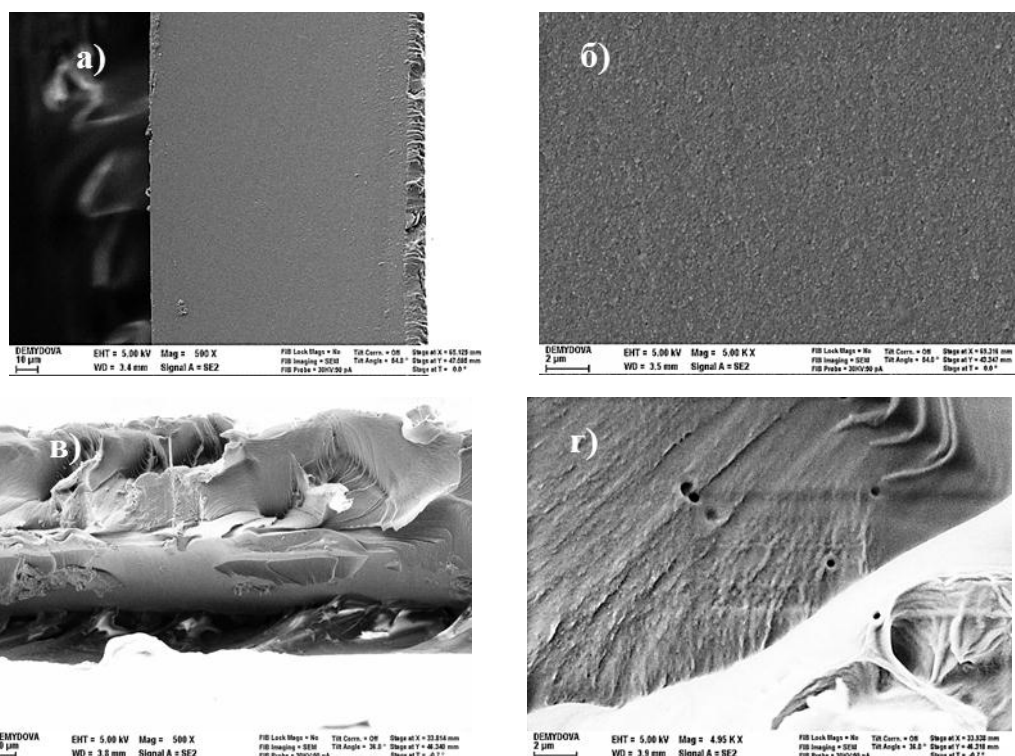


Рис.6.4. SEM фотографія поперечного перерізу мембрани при меншому і більшому зближенні S1 а), б) та Nafion 115® в), г)

Дослідження зразків поліакрилат/кремнеземних мембран з допомогою методу енергетично-дисперсійної спектроскопії було проведено для підтвердження елементного хімічного складу синтезованих мембран та перевірки наявності кремнезему в гібридних мембранах.

На Рис. 6.5 наведені ЕДС-спектри мембрани S1 та S2, на яких спостерігаємо: інтенсивний пік при 0,3 кеВ, який відповідає атомам Карбону (C), піки середньої інтенсивності при 0,55, 3,3 і 2,3 кеВ відповідають Оксигену (O), Калію (K) і Сульфору (S), які входять до складу сульфогруп $-SO_3K$.

Чіткий сигнал, що відповідає атому Силіцію (Si) присутній при 1,75 кеВ у спектрі гібридної мембрани S2, тоді як в полімерній мембрані S1 сигналу не спостерігається. Отже, аналіз ЕДС підтвердив введення неорганічного компонента у мембрані. Таким чином, за допомогою методу

ЕДС було встановлено елементний хімічний склад синтезованих нанокompatитних матеріалів, який підтверджує результати ІЧ-спектроскопії.

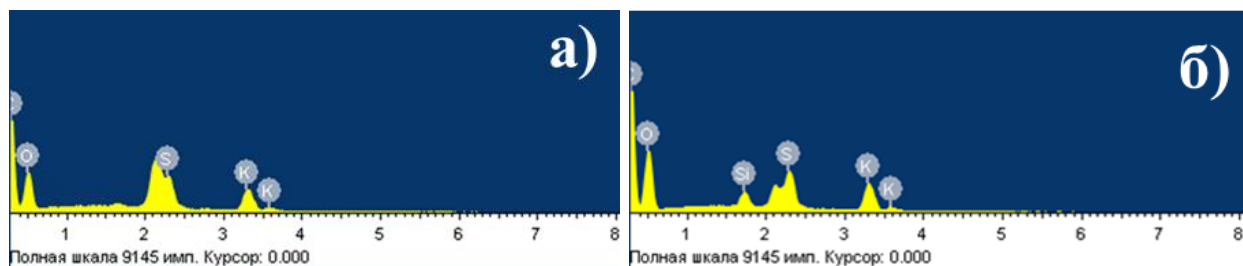


Рис. 6.5. ЕДС-спектри мембран складу S1 а) та S2 б)

6.2.3. ІЧ-дослідження хімічного складу мембран

Для визначення природи хімічних зв'язків, які виникають при структуроутворенні гібридних матеріалів, синтезовані композитні плівки з різним вмістом неорганічної складової були охарактеризовані методом ІЧ-спектроскопії. Аналіз отриманих спектрів в області $400 - 4400 \text{ см}^{-1}$, представлених на Рис. 6.6, дозволив підтвердити хімічний склад полімерної матриці і виявити зміни при впровадженні кремнезему. Як і очікувалось, спектри мембран є аналогічними – основні смуги відносяться до функційних груп полімерної матриці постійного складу, що складає переважаючу частину усіх зразків.

В області $3900 - 3400 \text{ см}^{-1}$ спостерігається широкий пік, який є результатом валентних коливань груп $-\text{OH}$ [220] карбонільної групи акрилової кислоти та наявної хімічно зв'язаної води. Варто зазначити, що завдяки включенню неорганічного компонента в полімерний ланцюг інтенсивність кислотної смуги розтягування $\text{O}-\text{H}$ значно зросла, ймовірно через наявність $\text{Si}-\text{OH}$ груп у структурах мембран.

Смуга поглинання у діапазоні $2700 - 2500 \text{ см}^{-1}$ пов'язана з $\text{C}-\text{H}$ валентними коливаннями CH та CH_2 груп. Адсорбційний пік при 2243 см^{-1} відповідає валентним коливанням нітрильної групи акрилонітрильної складової.

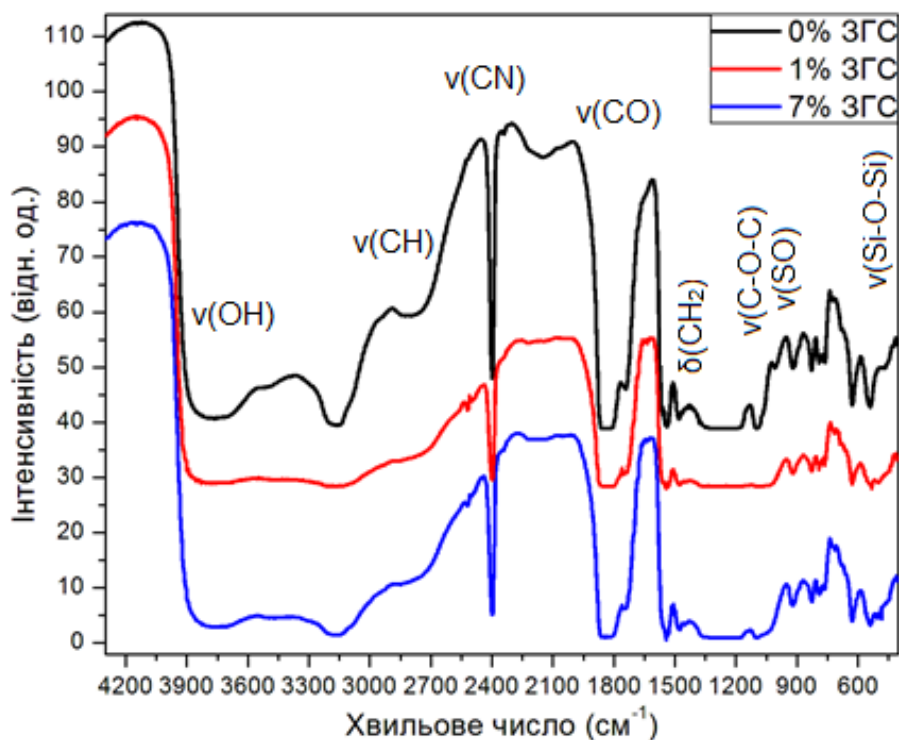


Рис. 6.6. ІЧ-спектри мембран складу S1-S5

На отриманих спектрах спостерігається широка смуга поглинання з піками при 1634 та 1731 cm^{-1} . Ця смуга відноситься до коливань карбонільної групи, яка наявна у всіх компонентах, крім АН. Пік при 1634 cm^{-1} може бути віднесений до вібраційного розтягування міжмолекулярних водневих зв'язків між карбонільними групами, а пік при вищій частоті обумовлений вільним валентним коливанням карбонільної групи [236, 237].

Пік при 1454 cm^{-1} відповідає $\delta(\text{CH}_2)$ коливанням. Смуги між 1130 і 1300 cm^{-1} відповідають коливанням (CO) розтягування та (OH) вигину. Як видно на отриманих спектрах, піки у цьому діапазоні перекриваються й утворюють одну широку смугу поглинання. Симетричний і асиметричний піки вібрації розтягування С–О розташовуються при 1102 та 1260 cm^{-1} , відповідно. Спостерігаються характеристичні піки при 1040 і 1168 cm^{-1} , які відносять до смуг асиметричного валентного коливання $\nu(\text{SO})$ у полімері, який містить сульфогрупи ($-\text{SO}_3$) із СПАК [215, 219, 229].

Пік при 610 cm^{-1} відповідає $\delta(\text{C}=\text{O}, \text{ транс})$. На усіх спектрах присутній пік 1124 cm^{-1} , який відносять до розтягування С–О–С. Смуга поглинання при

цій частоті притаманна спектру полі(ЕГМА) та викликана наявністю довгої гліколевої групи в молекулі [238].

ІЧ-спектри на Рис. 6.4 демонструють присутність неорганічного компонента у зразках. При 1020 см^{-1} спостерігається пологий адсорбційний пік, зумовлений асиметричними коливаннями груп Si–O–Si [229], добре помітний у випадку із 7 мас. % ЗГС у полімерній матриці та частково перекривається смугою поглинання коливання $\nu(\text{SO})$ у мембрані із 1 мас. % ЗГС. Із спектрів також помітно значне збільшення інтенсивності піка при 460 см^{-1} при додаванні неорганічного компонента, що також відносять до асиметричного коливання Si–O–Si груп [232]. Наявність піка, створеного коливаннями груп Si–O–Si, служить підтвердженням проходження гідролізу прекурсора і конденсації сполук $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y$, що забезпечує формування зшитої кремнеземної сітчастої структури мембран.

Той факт, що виміряні спектри усіх зразків демонструють аналогічні піки на тих самих хвильових числах, свідчить про рівномірний розподіл доменів компонентів у мембранах і відсутність значної фазової сегрегації [224, 225]. Аналіз ІЧ-спектрів показує, що фотоініційована полімеризація полімерної матриці і одночасні з нею реакції гідролізу та конденсації золь-гель системи пройшли успішно, тобто, синтезовано гібридні зшиті мембрани, як і передбачалось.

6.3. Дослідження властивостей полі(АА-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)-кремнеземних мембран

6.3.1. Термічна поведінка

Як зазначалось вище, у мембранних водневих паливних елементах бажано підвищувати робочу температуру до $120 - 130^\circ\text{C}$ і вище для забезпечення більшої швидкості реакцій на аноді і катоді, а також для ефективної десорбції наявного у водневому паливі оксиду вуглецю, який отруює платиновий каталізатор.

Для виявлення можливого робочого температурного режиму отриманих матеріалів проводили їх термогравіметричний і диференційно-термічний аналізи. Результати термічних досліджень зразків поліакрилат/кремнеземних мембран представлено на Рис. 6.7.

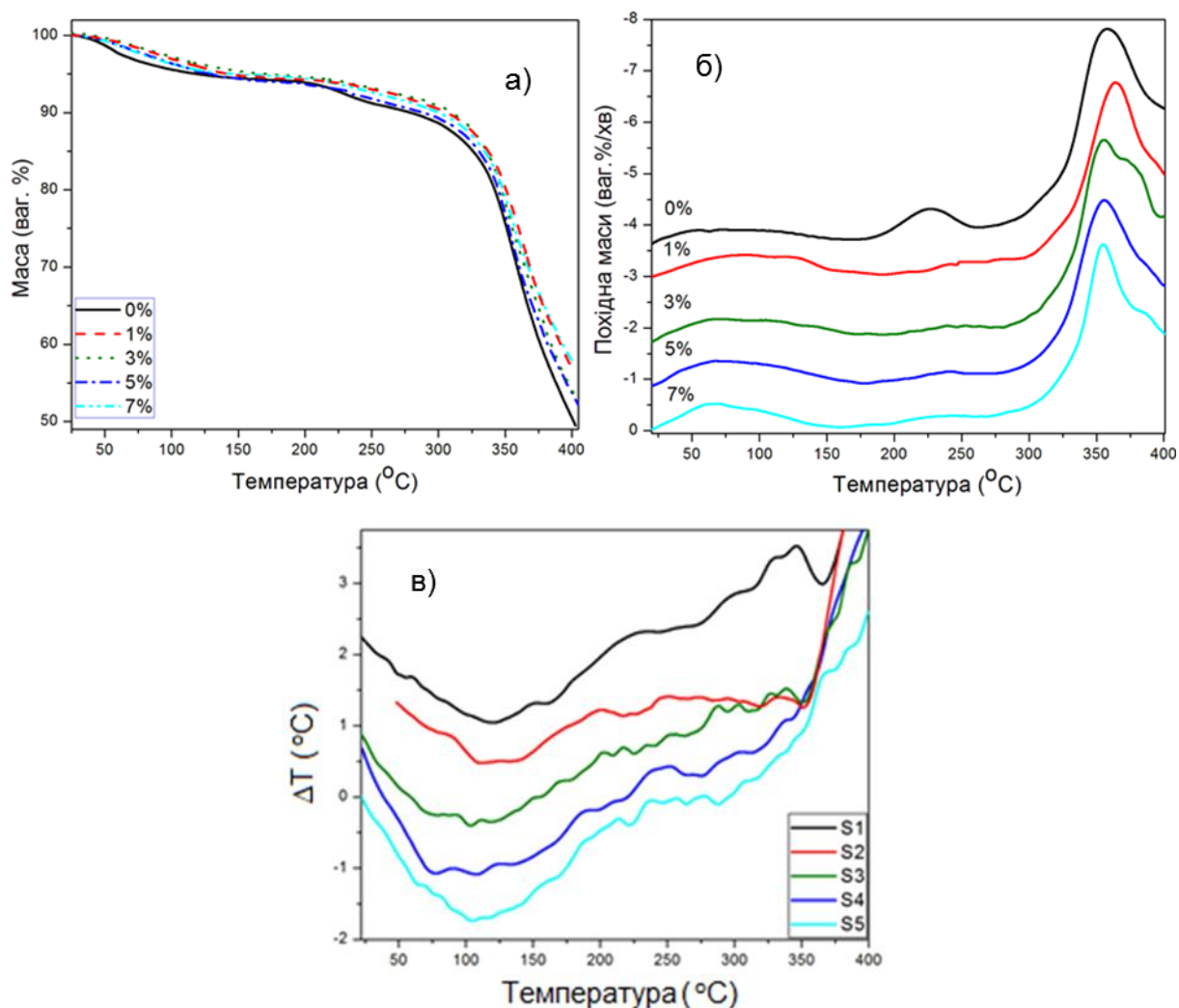


Рис. 6.7. ТГ а), ДТГ б) та ДТА в) криві мембран складу S1 – S5

При нагріванні усі мембрани зазнають кількоступеневої термічної деградації. Можна виділити наступні стадії. Перша втрата маси зразків (~ 5 мас. %) у температурному інтервалі від 20 до 191°C зумовлена випаровуванням фізично адсорбованої і хімічно зв'язаної води. У цьому ж інтервалі спостерігаємо ендоефект на кривій ДТА з мінімумом при: S1 – 120°C, S2 – 111°C, S3 – 102°C, S4 – 108°C, S5 – 104°C, відповідно.

Значна втрата маси, що має місце в інтервалі температур 191– 276°C, може бути пов’язана із розщепленням бічних груп полімерної основи, наприклад, сульфогруп та ін. Як і у попередньому випадку, максимум на кривій ДТГ співпадає з ендоефектом на кривій ДТА.

При вищих температурах (понад 300°C) мембрани зазнають руйнування, пов’язаного із глибокою деструкцією ланок основного ланцюга полімера і зшивних містків. На кривих ДТА у цій області температур спостерігається перехід ендотермічного ефекту у екзоефект, що свідчить про термоокиснювальну деструкцію полімера, оскільки дослідження проводили в атмосфері повітря. Результати термічного руйнуванням зведено у Табл. 6.4

Таблиця 6.4

Термічна деградація мембран складу S1 – S5

Назва	I етап		II етап		III етап		T _d , °C
	Інтервал T, °C	Втрата маси, %	Інтервал T, °C	Втрата маси, %	Інтервал T, °C	Втрата маси, %	
S1	20-163	5,66	163-263	9,29	400	49,52	119
S2	20-191	5,65	191-276	8,10	400	43,09	143
S3	20-191	5,25	191-271	7,62	400	45,94	172
S4	20-178	6,03	178-253	8,35	400	46,23	130
S5	20-161	5,10	161-249	7,32	400	42,18	148

З отриманих термограм можемо зробити висновок, що додавання ЗГС у полімерну матрицю приводить до зміни термічної деградації мембран, причому при збільшенні температури вплив неорганічного компонента стає більш помітним. Так, під час другого етапу процес терморуйнування мембран стає повільнішим, оскільки пік на кривих ДТГ стає менш чітким та пологішим, без видимого максимуму, на противагу кривій без додавання ЗГС. Також під час останньої стадії спостерігається поява додаткового піка втрати маси у мембранах із додаванням неорганічного компонента. Це

пов'язано з тим, що гідроліз і конденсація ТЕОС ведуть до утворення зшитої структури, а це робить мембрану компактнішою і, відповідно, термічно стабільнішою. Крім того, енергія зв'язку Si–O, який вводиться золь-гель прекурсором, є вищою (809 кДж/моль), ніж енергія зв'язку C–C (339 кДж/моль), тому цей зв'язок є стабільніший.

Отже, досліджена комплексним термогравіметричним і диференційним термічним аналізом термічна поведінка полімерної і органо-неорганічних мембран свідчить про достатньо високий рівень їхньої термічної стабільності і можливість використання їх як мембран у середньотемпературних паливних елементах.

6.3.2. В'язкопружні властивості

Відомо, що ДМА є одним із найпоширеніших методів отримання кореляції між структурою та властивостями полімерних матеріалів [239], є інформативним при дослідженні органо-неорганічних полімерів [240-244], в тому числі і протонопровідних мембран [243]. Результати ДМА аналізу демонструють залежності в'язкопружних властивостей досліджених мембран – модуля пружності (E'), модуля втрат (E'') і коефіцієнта механічних втрат ($\tan \delta$) із зміною температури (Рис. 6.8).

З отриманих залежностей видно, що вихідна матриця (зразок S1) має два релаксаційних переходи. Про це свідчить наявність двох областей падіння E' в температурних межах від 50 до 90°C та від 130 до 170°C (Рис. 6.8а)), наявність двох релаксаційних максимумів на температурній залежності E'' (Рис. 6.8б)), а на залежності $\tan \delta$ (Т) спостерігаються чіткий максимум при $T=170^\circ\text{C}$ та виражене плече в області температур від 65 до 105°C (Рис. 6.8в)).

Отже, вихідна поліакрилатна сульфовмісна матриця є статистичним кополімером, структура якого складається як з жорстких фрагментів, так і більш гнучких ділянок. Високотемпературний релаксаційний максимум в області 170°C є основним релаксаційним переходом склування і відповідає жорстким ділянкам, в яких рухливість значно обмежена внаслідок зшивання

ланцюгів ЕГДМА. Низькотемпературний релаксацийний перехід може бути пов'язаний з рухливістю як бічних ланцюгів СПАК, так і довгих лінійних ділянок, що складаються з мономерних ланок АК, АН та СПАК, утворюючи кінцеві або окремі ланцюги.

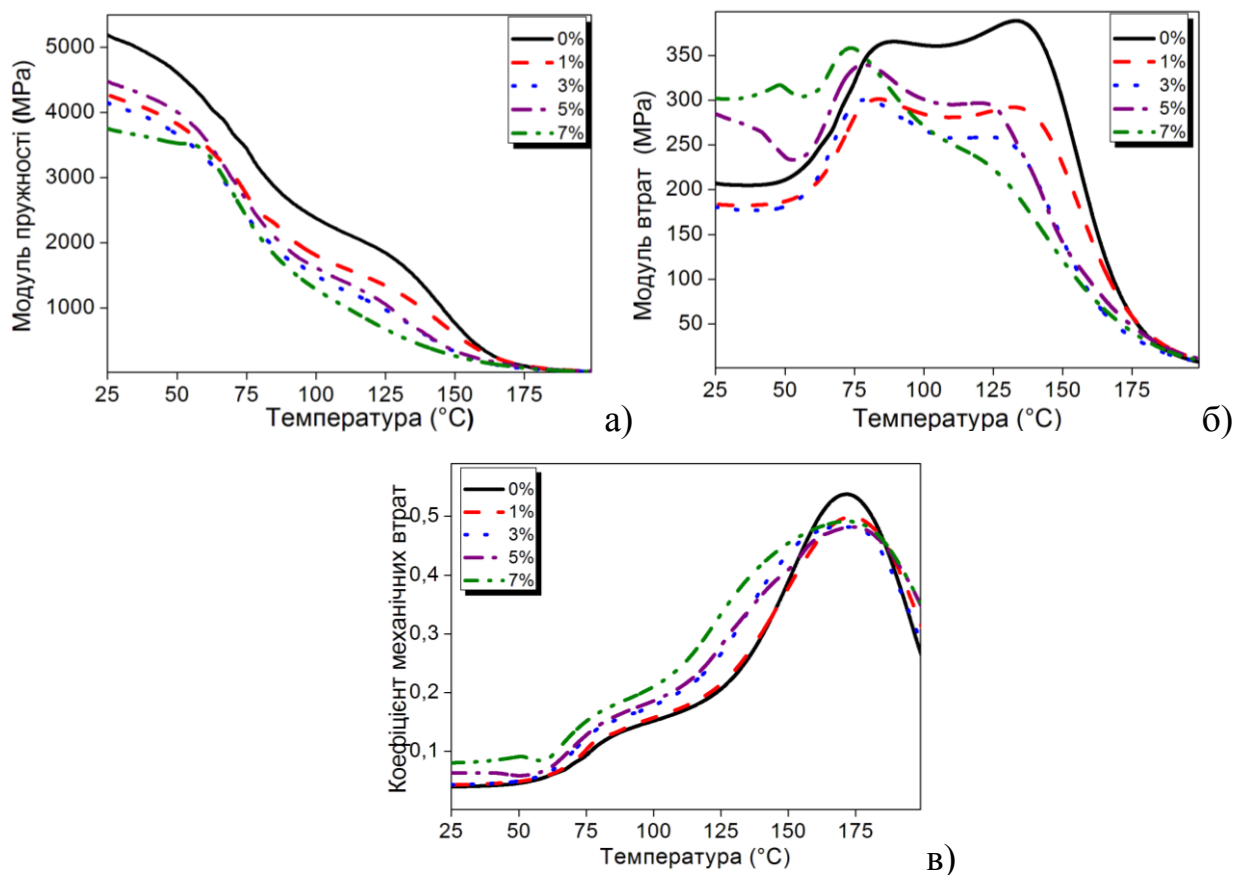


Рис. 6.8. Температурні залежності E' (а), E'' (б) та $\tan \delta$ (в) для мембран

З Рис. 6.8 видно, що в'язкопружні залежності поліакрилатної матриці S1 та поліакрилат/кремнеземних мембран S2 – S5 є подібні за формою кривих, що свідчить про подібність їхньої фазової морфології. Але в той же час введення кремнезему приводить до деяких змін в'язкопружної поведінки мембран. Так, для мембран S2 – S5 суттєво зменшується значення модуля пружності (Рис. 6.8а)), що може вказувати на послаблення міжмолекулярних зв'язків та зміни щільності упаковки в полімерній матриці, і така тенденція спостерігається при зростанні вмісту неорганічного компонента. Так, при $T=20^{\circ}\text{C}$ для мембрани S1 значення E' складає 5210 МПа, у той час як для

мембрани S5 (7 мас. % доданої ЗГС) $E' = 3751$ МПа. Зазвичай, зміна щільності упаковки супроводжується збільшенням вільного об'єму в системі, і цим може пояснюватися зниження температури початку релаксаційних переходів для поліакрилат/кремне-земних мембран (Рис. 6.10б), Рис. 6.10в)). При збільшенні вільного об'єму сегментальна рухливість у полімері починається при нижчих температурах [239]. Зростання вмісту неорганічного компонента в мембранах приводить до зсуву низькотемпературного релаксаційного переходу в сторону більш низьких температур (Рис. 6.10б), в)).

Для поліакрилат/кремнеземних мембран спостерігається також зниження інтенсивності високотемпературного релаксаційного максимуму $\tan \delta$ (Рис. 6.10в)), що може пояснюватися блокуванням рухливості деякої кількості сегментів в жорстких фрагментах при одночасному утворенні поперечних зв'язків між ланцюгами кополімеру та формуванні неорганічної кремнеземної сітки. Розширення ж високотемпературного переходу в напрямку низьких температур вказує на зростання структурної гетерогенності мембран при збільшенні вмісту кремнезему.

Таким чином, результати ДМА досліджень показали, що введення та збільшення вмісту кремнезему приводить до зростання структурної гетерогенності в сульфовмісних поліакрилат/кремнеземних мембранах.

6.3.3. Вільна поверхнева енергія

Оцінка вільної поверхневої енергії та її складових (дисперсійної і водневої) синтезованих полімерних і полімер-неорганічних матеріалів була проведена методом двох рідин з використанням рівняння Оуена-Вендта. Одержані величини для досліджуваних плівок підсумовані у Табл. 6.5.

Дані результати показують, що при збільшенні кількості доданої золь-гель системи контактні кути змочування поверхні дийодометаном стають меншими, у той час як при змочуванні поверхні гліцерином вони зростають. Складові вільної поверхневої енергії, пов'язані з утворенням водневих зв'язків, зменшуються, а дисперсійні складові, навпаки, зростають. Вільна

поверхнева енергія стає меншою із зростанням вмісту неорганічної складової. Незначне зниження вільної поверхневої енергії і її водневої складової свідчить про гідрофобізацію поверхні мембран. Це може бути завдяки незавершеності золь-гель процесу за цих умов. Також треба взяти до уваги, що коли до полімерної матриці додаються матеріали на основі кремнезему, то через різницю поверхневої енергії вони мають тенденцію мігрувати до поверхні [234].

Таблиця 6.5

Величини контактних кутів змочування та вільної поверхневої енергії мембран S1-S5

№	Зразок	Контактний кут (CH ₂ I ₂), θ , град	Контактний кут (C ₃ H ₈ O ₃), θ , град	Поверхнева енергія, Н/м		
				λ_s^d	λ_s^h	λ_s
1	S1	54,0	22,8	30,5	19,5	51,0
2	S2	53,8	24,3	34,2	16,4	50,6
3	S3	53,1	25,2	35,8	14,6	50,4
4	S4	51,6	28,0	36,0	13,2	49,3
5	S5	50,4	29,3	37,2	11,7	48,8

6.3.4. Сорбційні властивості

Оскільки сорбційні властивості мають вирішальне значення для протонної провідності через утворення шляхів, придатних для швидкої протонної провідності, було проведено дослідження цих властивостей для синтезованих мембран на основі полі(СПАК-ко-АК-ко-АН-ко-ЕГДМА) та впливу неорганічного компонента. Вимірювання водопоглинання і поглинання метанолу синтезованими мембранами проводили при температурі 20°C.

Одержані результати, представлені на Рис. 6.9, демонструють тенденцію до поступового збільшення водопоглинання мембран із зростанням вмісту доданої золь-гель системи. Відсутність різких змін у

водопоглинанні при модифікуванні мембран додаванням золь-гель прекурсора може бути наслідком не надто великої концентрації неорганічного компонента. Так, при додаванні 7 мас. % ЗГС водопоглинання складає 29,7 %, в той час як водопоглинання мембрани без додавання ЗГС складає 21,8 %, тобто, для орґано-неорґанічного матеріалу значення цього параметра зростає в 1,4 раза.

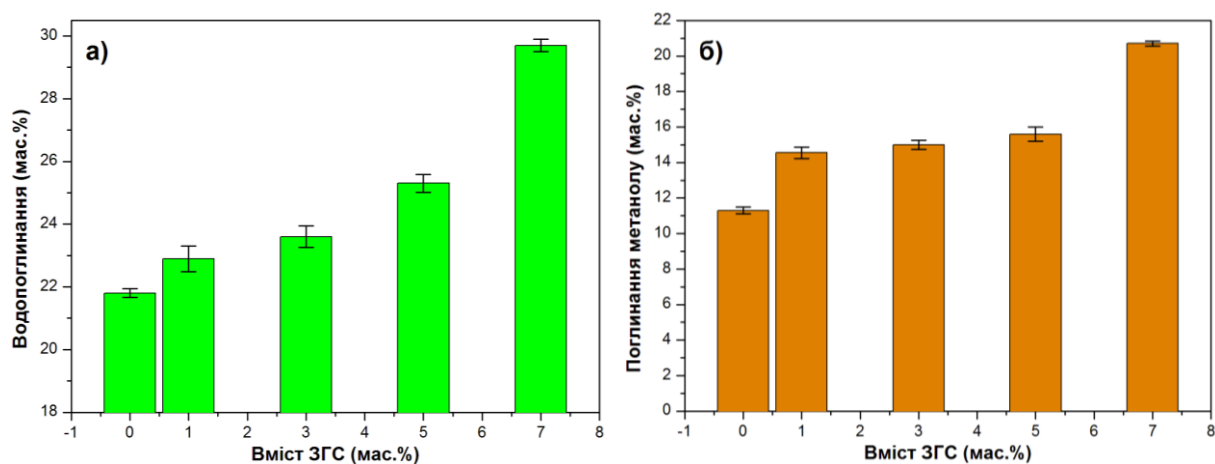


Рис. 6.9. Поглинання (а) води та (б) метанолу зразками S1 – S5

Допування мембран, як і очікувалось, сприяє кращому утримуванню води, завдяки чому використання таких мембран може виявитись більш ефективним в умовах низької вологості.

На Рис. 6.9 б) наведено результати сорбційної здатності мембран по відношенню до метанолу. Спостерігається аналогічна тенденція: набрякання зразка S1 складає 11,3 %, а зразка S5 – 20,7 %, тобто, зростає в 1,8 раза. Однак, слід зауважити, що поглинання метанолу синтезованими мембранами є значно меншим порівняно з водопоглинанням. Полімерна мембрана S1 має поглинання метанолу в 1,9 раза менше, ніж водопоглинання, для мембран із 7 мас. % доданої ЗГС (S5) це співвідношення становить 1,4 раза.

Порівняння сорбційних характеристик синтезованої мембрани складу S1 та мембрани Nafion 115® (Рис. 6.10), виміряних при температурі 50°C, свідчить, що значення водопоглинання отриманої мембрани є більшим у 1,9 рази, ніж аналогічна величина мембрани Nafion 115®. Варто зазначити, що

при зволоженні мембрана S1 не втрачає механічних властивостей та незначно змінює розміри, при цьому залишається стійкою.

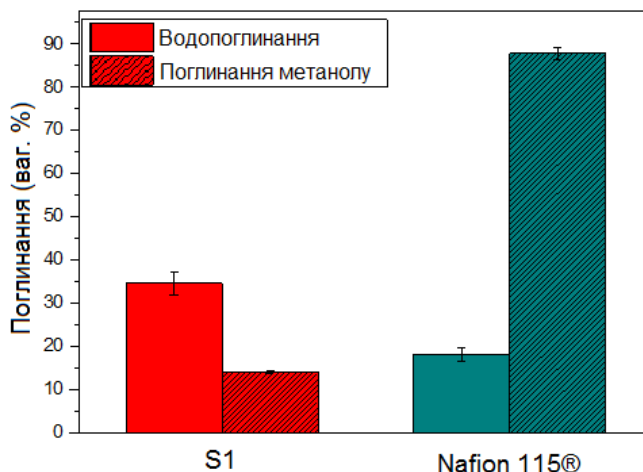


Рис. 6.10. Порівняння сорбційних характеристик мембран S1 та Nafion 115®

З отриманих результатів водопоглинання випливає, що прийняті нами шляхи удосконалення мембран спрацювали та показали позитивну тенденцію у покращенні властивостей мембран. Тобто, значення водопоглинання для мембрани складу PS2SG0 становило 1252 мас. %, а для S1 значно знизилася – 34,65 мас. % при однаковій температурі. Також спостерігається значне покращення як механічних властивостей, так і зменшення впливу водопоглинання на розміри матеріалу.

У той же час сорбція метанолу мембраною є суттєво нижчою, ніж сорбція води (Рис. 6.10). З результатів випливає, що поглинання метанолу синтезованою мембраною становить 14,17 мас. %, що у 6,2 рази менше від значення, отриманого для Nafion 115® (87,83 мас. %). Якщо порівнювати значення, отримані для мембран складу PS2SG0 та S1, то перша показує на ~ 2 мас. % менше значення. Ймовірно, таке зростання спричинене більшим вмістом акрилонітрилу.

Такі значення сорбції метанолу визначають можливість використання мембран у метанольному паливному елементі. Беручи до уваги той факт, що запропонована нами мембрана має суттєво меншу сорбцію метанолу, ніж

Nafion 115®, вона є перспективним кандидатом для застосування у такого типу паливних комірках.

6.3.5. Протонна провідність

На Рис. 11а) представлено криві Найквіста, побудовані на основі вимірюваних частотних залежностей дійсного та уявного опорів для мембран S1 – S5. Величини протонної провідності зразків мембран в інтервалі температур 20 – 60°C, обчислені з імпедансних вимірювань (Табл. 6.6).

Таблиця 6.6

Протонна провідність мембран (См/см) при різних температурах

	Назва	20°C	40°C	50°C	60°C	E_a , eВ
1	S1	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$3,79 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-3}$	$5,11 \cdot 10^{-3}$	0,149
2	S2	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$8,93 \cdot 10^{-3}$	$9,14 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,128
3	S3	$8,62 \cdot 10^{-3}$	$9,62 \cdot 10^{-3}$	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,126
4	S4	$7,14 \cdot 10^{-3}$	$8,62 \cdot 10^{-3}$	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$9,94 \cdot 10^{-3}$	0,129
5	S5	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$9,39 \cdot 10^{-3}$	0,132

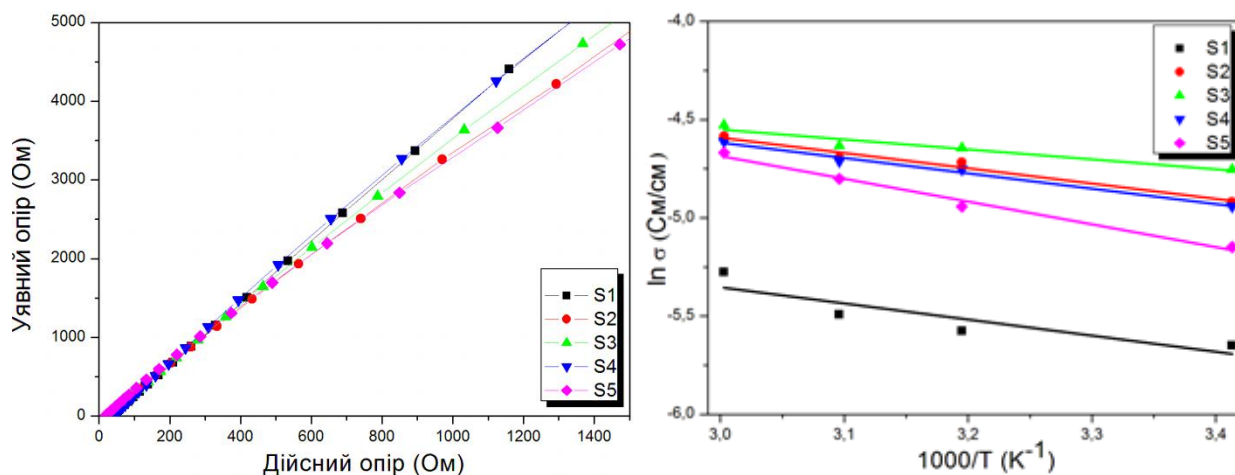


Рис. 6.11. Криві Найквіста а) для зразків S1-S5 і б) температурна залежність протонної провідності в координатах Арреніуса

Величина протонної провідності синтезованих мембран є достатньо високою; максимальне значення провідності досягає $1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см (зразок S5 при 60°C), що є порівняним з протонною провідністю мемрани Nafion-

117 Cm/cm). Висока протонна провідність зумовлена процесами самоорганізації, що приводять до формування матриці мембрани з гідрофобних полімерних ланцюгів і кластерів гідрофільних функційних груп, що утримують велику кількість води. Внаслідок цього сформувалася система пор, наповнених водним розчином, що містить мобільні іони.

Одержані експериментальні результати показують, що протонна провідність мембран залежить від їхнього складу і температури. Для усіх зразків спостерігається позитивна залежність *температура – провідність*, що є свідченням термоактиваційного характеру процесу переносу протонів у досліджуваному інтервалі температур. Очевидно, підвищення температури збільшує вільний об'єм системи, структурну дезорієнтацію, інтенсифікується сегментальний рух полімерних молекул, зростає водопоглинання і мобільність води і протонів, що сприяє транспорту протонів і таким чином посилюється протонна провідність. Як правило, два принципових механізми: механізм “транспортного засобу” та механізм Гротгуса (стрибки) описують дифузію протонів через мембрану. Ймовірно, що зв'язана вода бере участь у механізмі Гротгуса, а вільна вода бере участь у переміщенні протонів переважно за механізмом “транспортного засобу” [39]. Додавання неорганічного компонента до мембран збільшує вміст зв'язаної води в мембранах, що полегшує здатність перенесення протонів за механізмом Гротгуса завдяки створенню безперервного протонопровідного шляху.

З температурної залежності протонної провідності можна обчислити енергію активації протонного переносу за рівнянням Арреніуса:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (6.1)$$

де σ – протона провідність, T – абсолютна температура, k – стала Больцмана, A – передекспоненціальний множник, E – енергія активації [245].

На Рис. 6.12 б) представлено температурну залежність протонної провідності зразків у координатах $\ln\sigma - 1/T$. Лінійна форма цих залежностей з коефіцієнтом регресії, близьким до 1 ($R^2 = 0,9 - 0,97$), підтверджує, що зміна

протонної провідності з ростом температури має Арреніусівський характер. Розраховані значення енергії активації є співставними з величинами енергії активації подібних систем, які наводяться в літературі [246, 247].

Слід зазначити, що E_a – це міра того, наскільки легко відбувається процес перенесення протона. Нижчі значення E_a вказують на те, що протонна провідність виникає легко, а бар'єри для протонної провідності низькі, тоді як вищі значення E_a вказують на те, що протони не рухаються достатньо легко через полімер. Відомо, що механізм Гротгуса вимагає нижчої енергії активації, ніж механізм транспортування [248]. Значення енергії активації Nafion-117® доводить, що перенесення протона може відбуватися як через механізм Гротгуса, так і переважно за допомогою механізму “транспортного засобу”. Визначені значення E_a для всіх синтезованих мембран близькі до значення E_a для Nafion-117® (13,6 кДж моль⁻¹), що вказує на те, що мембрани володіють аналогічним механізмом протонного транспорту.

Протонна провідність поліакрилат/кремнеземних мембран збільшується порівняно з протонною провідністю полімерної мембрани без додавання ЗГС (Табл. 6.7). Так, протонна провідність за температури 20°C зразка S1 становить $3,52 \cdot 10^{-3}$ См/см, а зразка S2 (1 мас. % доданої ЗГС) – $5,81 \cdot 10^{-3}$ См/см. Це можна пояснити формуванням гібридної структури, що сприяє більшій рухливості протонів через протонні канали, насичені незв'язаною водою, здатною гідратувати сульфо- і Si–ОН групи.

Для визначення транспортних параметрів мембран було використано модель Райса-Рота [249]. Згідно цієї моделі вільні іони перебувають у збудженому стані під час руху через провідник протягом певного часу τ , який складає порядку 10^{-14} с. Кількість мобільних іонів у зразку полімер-неорганічної мембрани було оцінено за рівнянням:

$$n = \frac{3\sigma k T m}{2Zq^2 E_a \tau \exp(-E_a / kT)}, \quad (6.2)$$

де Z – валентність, m – маса носія заряду, E_a – енергія активації, k – константа Больцмана, T – температура, τ – час переходу носія заряду.

Іонна провідність твердого електроліта залежить від числа мобільних іонів і їхньої рухомості, що виражається рівнянням:

$$\sigma = n\mu q, \quad (6.3)$$

де n – кількість рухомих іонів, μ – мобільність іонів, q – заряд іона.

Величину провідності мембрани (іншими словами, швидкість транспорту заряду через неї) прийнято оцінювати через коефіцієнт дифузії заряджених частинок. За відомим значенням кількості рухомих іонів знаходять коефіцієнт дифузії іонів за рівнянням Нернста-Ейнштейна:

$$D = \sigma kT / nq^2. \quad (6.4)$$

За рівняннями 6.2 – 6.4 були обчислені транспортні параметри синтезованих мембран за різних температур, результати зведені у Табл. 6.8.

Таблиця 6.8

Транспортні параметри мембран складу S1-S5

Назва	T, °C	Число моб. іонів $n \times 10^{24}, \text{м}^{-3}$	Мобільність іонів $\mu \times 10^{-8}, \text{м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Коеф. дифузії $D \times 10^{-11}, \text{м}^2\text{с}^{-1}$
S1	20	1,66	1,32	2,08
	40	1,77	1,33	2,24
	50	1,83	1,41	2,45
	60	1,89	1,69	3,03
S2	20	1,93	2,37	3,74
	40	2,06	2,71	4,56
	50	2,13	2,68	4,66
	60	2,20	2,90	5,20
S3	20	1,96	2,75	4,33
	40	2,09	2,87	4,83
	50	2,16	2,81	4,88
	60	2,24	3,12	4,92

Назва	T, °C	Число моб. іонів $n \times 10^{24}, \text{м}^{-3}$	Мобільність іонів $\mu \times 10^{-8}, \text{м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Коеф. дифузії $D \times 10^{-11}, \text{м}^2\text{с}^{-1}$
S4	20	1,92	2,32	3,66
	40	2,04	2,64	4,44
	50	2,11	2,66	4,62
	60	2,18	2,85	5,11
S5	20	1,87	1,94	3,06
	40	2,00	2,23	3,75
	50	2,07	2,48	4,31
	60	2,13	2,75	4,93

Одержані величини узгоджуються з даними, опублікованими в роботах [249, 250]. Температурні залежності обчислених величин на прикладі зразка S1 наведені на Рис. 6.12. Коефіцієнт регресії R температурних залежностей знаходиться в межах 0,97 – 0,98, що свідчить про арреніусівський характер цих залежностей.

Таким чином, застосування методу імпедансної спектроскопії дозволило оцінити протонопровідні характеристики синтезованих матеріалів. Результати імпедансних вимірювань показали, що полімерні і органо-неорганічні мембрани характеризуються достатньо високою протонною провідністю, яка зумовлена великою концентрацією в об'ємі матеріалу рухливих протонів, що забезпечується наявністю у їхньому складі функційних груп $-\text{SO}_3\text{H}$ та несконденсованих силанольних груп, здатних до дисоціації. Зміна протонної провідності залежно від температури викликана зміною концентрації носіїв заряду, збільшенням їхньої рухливості і коефіцієнта дифузії. При цьому енергія активації іонного переміщення складає 0,126 – 0,149 еВ.

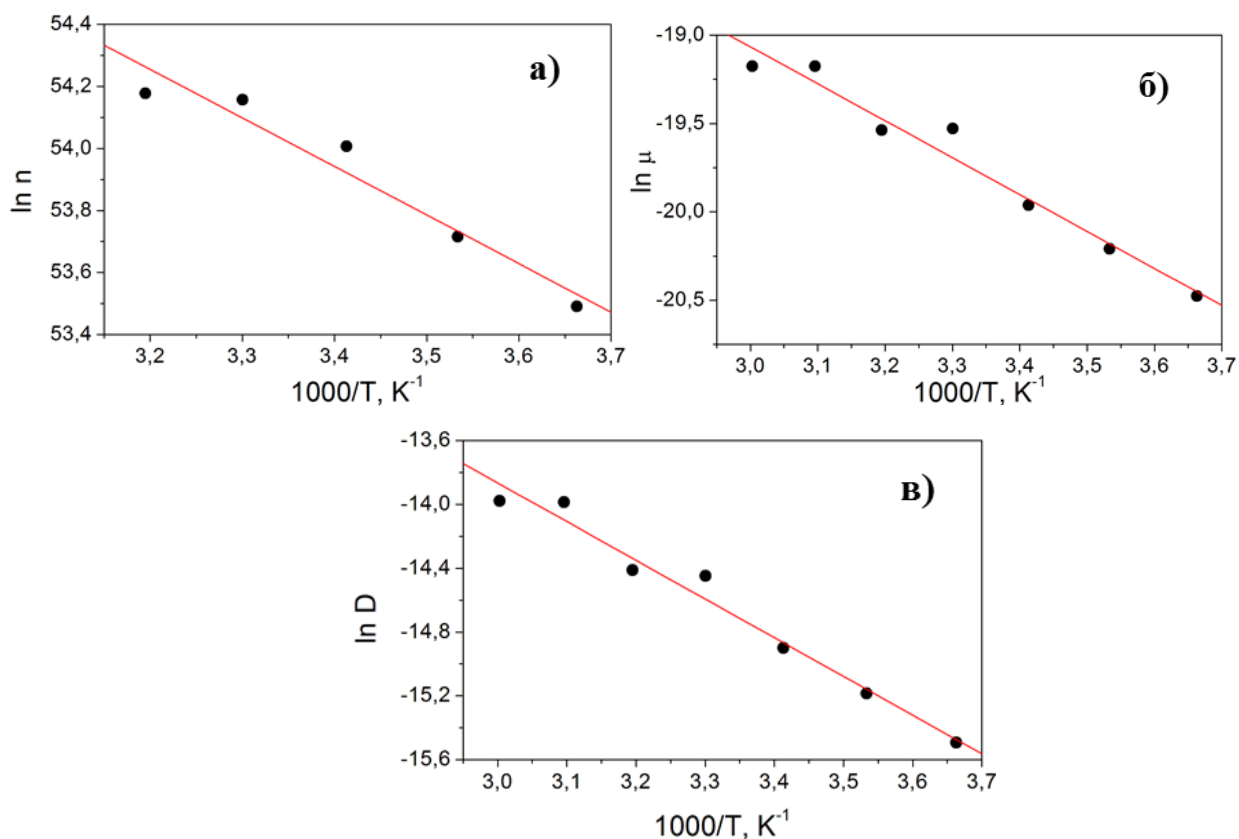


Рис. 6.12. Температурні залежності а) числа мобільних протонів, б) рухливості та в) коефіцієнта дифузії для зразка S1

6.3.6. Окиснювальна стійкість

Стійкість синтезованих мембран до окиснення в реактиві Фентона є важливим показником стабільності мембран при експлуатації у паливних елементах. Під час роботи паливної комірки деградація полімерного електроліта може бути викликана дифузією кисню через мембрану і неповним відновленням його на аноді з утворенням радикалів $HO\cdot$ і $HO_2\cdot$, які при контакті з мембраною спричиняють незворотню деградацію.

Є два протилежних ефекти при замочуванні мембран в окиснювальний розчин: перший – деградація полімерних ланцюгів, що зменшує масу мембрани; другий – набрякання через деградацію зшитої структури, що збільшує масу мембрани. Завдяки останньому ефекту проникнення H_2O_2 в мембрану стає легшим і тому руйнування полімерних ланцюгів пришвидшується. Швидкість розкладання ланцюгів постійно збільшується і в

момент, коли стає більшою за швидкість набрякання, залежність *маса – час* демонструє пікове значення. Зі збільшенням вмісту неорганічного компонента маса на піку збільшується. ЗГС зменшує окиснювальну стійкість, що пов'язано із утворенням менш щільної структури та, як наслідок, збільшенням водопоглинання, оскільки збільшується ймовірність потрапляння радикалів $\text{HO}\cdot$ й атаки на полімерний ланцюг [224].

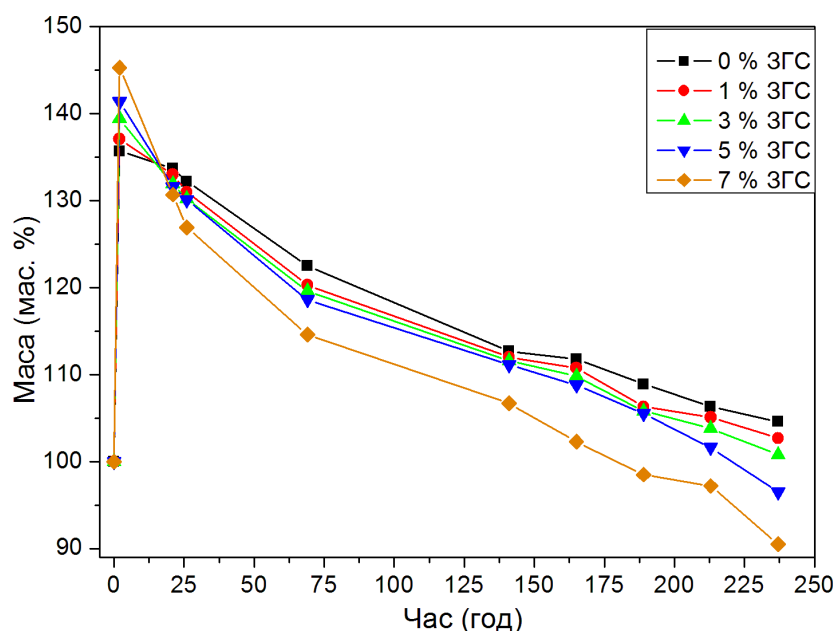


Рис. 6.14. Стійкість мембран S1 –S5 до окиснення

Одержані результати демонструють початкове зростання ваги мембран, причому найбільше набрякає мембрана S5. При дальшій експозиції мембран у реактиві Фентона усі мембрани поступово втрачають масу, що свідчить про руйнування полімерного ланцюга. Найбільш стійкою виявилась поліакрилатна мембрана, а зі збільшенням вмісту неорганічного компонента мембрани деградували в більшій мірі. Пов'язуємо це з більш нерівномірною структурою органо-неорганічних мембран, що підтверджується СЕМ фотографіями.

Отже, збільшення вмісту неорганічного компонента зменшує окиснювальну стійкість, оскільки із збільшенням вмісту води дифузійне потрапляння радикалів $\text{HO}\cdot$, які атакують полімерний каркас, стає більш ймовірним.

6.4. Висновки до шостого розділу

Враховуючи результати досліджень полі(АА-ко-AN-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)-кремнеземних мембран, наведені у цьому розділі, варто зазначити, що:

1. Згідно стратегії удосконалення властивостей мембран було замінено зшивач та обрано співвідношення мономерів у полімерній матриці. Мембрани на основі полі(АА-ко-AN-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)/кремнезем були успішно синтезовані завдяки фотополімеризації з одночасним введенням неорганічного компонента, що підтверджується ІЧ-спекроскопією та ЕДС.

2. Дослідження морфології показали, що структура полімерної мембрани однорідна, без включень чи фазових розділень, зустрічаються поодинокі дірки, а додавання ЗГС приводить до утворення більш неоднорідної структури композита.

3. Термогравіметричний аналіз підтверджує можливість використання мембран у паливних елементах, оскільки деградація мембран починається вище 160°C.

4. Згідно з ДМА, полімерна мембрана є статистичним кополімером, структура якого складається як з жорстких фрагментів, так і більш гнучких ділянок. Введення ЗГС приводить до змін в'язкопружної поведінки мембран: зміна щільності упаковки супроводжується збільшенням вільного об'єму в системі, зниження температури початку релаксаційних переходів.

5. Результати дослідження сорбційних властивостей вказують на те, що синтезовані мембрани є перспективними у застосуванні як у водневих, так і метанольних паливних елементах. Прийняті нами кроки для покращення заданих властивостей матеріалу дали позитивний результат: водопоглинання різко знизилася. Значення поглинання метанолу синтезованими мембранами нижчі від аналогічних значень Nafion 115®.

6. Результати імпедансних вимірювань показали, що синтезовані полімерні і органо-неорганічні мембрани характеризуються достатньо високою протонною провідністю в межах $3,52 \cdot 10^{-3} - 1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см.

Отже, запропонований склад мембран приводить до покращення протонної провідності, водопоглинання та механічних властивостей мембран.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено спосіб синтезу зшитих гібридних матеріалів, що володіють протонною провідністю, на основі акрилових кополімерів та золь-гель системи тетраетоксисилану, за яким формування спільної органо-неорганічної сітки нанокompозиту відбувається у результаті радикальної фотоініційованої полімеризації мономерів і золь-гель перетворення неорганічної складової *in situ*.
2. Вперше досліджено вплив співвідношення гідрофільно/гідрофобних ланок полімерної матриці на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) на формування та властивості полімер-неорганічних композитів.
3. Встановлено вплив вмісту неорганічного компонента на властивості гібридних мембран на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію): із збільшенням вмісту золь-гель системи водопоглинання та протонна провідність зростають, проте знижується механічна міцність мембран у гідратованому стані.
4. Оптимізовано склад систем для синтезу полімер-неорганічних протонопровідних матеріалів (підібрано склад та співвідношення мономерів, співвідношення суміші мономерів та золь-гель системи) на основі полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату).
5. Методом лазерної інтерферометрії досліджено кінетичні закономірності процесу фотоініційованої полімеризації та визначено параметри процесу (максимальну швидкість зміни конверсії w_{max} , час досягнення максимальної швидкості t_{max} і конверсію за максимальної швидкості P) для синтезованих матеріалів.
6. Успішність синтезу поліакрилат/кремнеземних мембран підтверджена результатами ІЧ-спектроскопії та енергодисперсійного аналізу. Встановлено що, співвідношення компонентів полімерної матриці, природа

сульфовмісних мономерів мають вплив на морфологію мембран, а введення неорганічного компонента у полімерну матрицю приводить до покращення міжфазової взаємодії, сприяє переходу до взаємопов'язаної фазової морфології.

7. Дослідження термічних властивостей синтезованих органо-неорганічних матеріалів підтвердили їхню термостійкість у діапазоні температур паливного елемента. Згідно з ДМА, введення неорганічного компонента у полімерну матрицю на основі полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату) приводить до зменшення щільності упаковки, збільшення вільного об'єму в системі, зниження температури початку релаксаційних переходів.

8. Синтезовані амфіфільні поліакрилат/кремнеземні композити можуть бути рекомендовані для виготовлення протонопровідних мембран водневих паливних елементів, а також у різноманітних електрохімічних пристроях. Протонна провідність синтезованих матеріалів є високою: кращі результати (до $1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см при 60°C) показали полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилат)-кремнеземні композити.

9. Результати досліджень сорбції метанолу мембранами як на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію), так і полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етилен-глікольдиметилакрилату) та порівняння їх із значеннями, отриманими для Nafion 115®, визначають можливість використання мембран у метанольному паливному елементі. Значення водопоглинання для отриманих композитів із полімерною матрицею полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) відкриває можливість використання даних матеріалів у ролі супердсорбентів.

На завершення висловлюю свою повагу та щирю вдячність – моєму науковому керівнику кандидату хімічних наук, старшому науковому співробітнику Євчук Ірині Юріївні за її наполегливість, вагомий внесок у мій науковий розвиток та просто за добре особистісне ставлення.

Я вдячна своїм батькам та найближчим родичам, що дали мені належне виховання, за їхню допомогу та віру в мене. Особливо вдячна чоловікові та донечці за розуміння, терпіння та підтримку. Роботу присвячую своїм батькам – Демидову Володимиру Євгеновичу та Демидовій Татяні Володимирівній.

Дякую всім співавторам та співробітникам ВФХГК ІФОХВ, особливо к.х.н. Демчині О. і аспірантці Жигайло М. за плідну співпрацю та зроблений внесок у мою дисертацію. Також, вдячна PhD Горечому А.І. за можливість співпраці та отриманий досвід.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Іванчев С.С., М'якін С.В. Полімерні мембрани для паливних елементів: одержання, структура, модифікування, властивості // Успехи химии, 2010, 79(2), С. 117-134.
2. Zaidi J.S.M., Matsuura T. Polymer Membranes for Fuel Cells. // Springer Science+Business. Media, LLC, New York, 2009, 431 p.
3. Edwards P.P., Kuznetsov V.L., David W.I.F., Brandon N.P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future // Energy Policy, 2008, 36, P. 4356-4362.
4. Olabi A.G. Energy quadrilemma and the future of renewable energy // Energy, 2016, 108, P. 1-6.
5. Olabi A.G. Hydrogen and fuel cell developments: an introduction to the special issue on “The 8th international conference on sustainable energy and environmental protection (SEEP 2015), 11-14. 08. 2015, Paisley, Scotland, UK” // Int J Hydrogen Energy, 2016, 41, P. 16323-16329.
6. Kusoglu A., Weber A.Z. New insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers // Chemical Reviews, 2017, 117, 3, P. 987-1104.
7. Barbir F. PEM fuel cells: Theory and practice //California: Elsevier Academic Press, 2005, 456 p.
8. Kordesch K. and G. Simader G. Fuel cells and their applications // VCH Publishers, 1996, 305 p.
9. Wilberforce T., Alaswad A., Palumbo A., Dassistib M., Olabia A.G. Advances in stationary and portable fuel cell applications // International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(37), P. 16509-16522.
10. Sharaf O.Z., Orhan M.F. AH overview of fuel cell technology: fundamentals and applications // Renewable and sustainable energy reviews, 2014, 32, P. 810-853.
11. Sammes N.M., Fuel cell technology: Reaching towards commercialization // Springer, London, 2006, P. 27-52.

12. Aricò A.S., Sebastian D., Schuster M., Bauer B., D'Urso C., LufrAHo F., Baglio V. Selectivity of Direct Methanol Fuel Cell Membranes // *Membranes* 2015, 5, P. 793-809.
13. Cappadonia M., Stimming U., Kordesch K., Oliveira J.C. Fuel cells, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry // John Wiley & Sons, Inc., 2000.
14. Larminie J. Fuel cells // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 12, 5th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2002, 850 p.
15. Liu Y.-L. Developments of highly proton-conductive sulfonated polymers for proton exchange membrane fuel cells // *Polym. Chem.*, 2012, 3, P. 1373-1383.
16. YAH Q., Toghiani H., Causey H. Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes // *J. Power Sources*, 2006, 161, P. 492-502.
17. Smitha B., Sridhar S., KhAH A.A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review // *J. Membr. Sci.*, 2005, 259, P. 10-26.
18. Papageorgopoulos D. DOE fuel cell technology program overview and introduction to the 2010 fuel cell presolicitation workshop in DOE fuel cell presolicitation workshop. Department of Energy, Lakewood, Colorado, 2010.
19. Kwak H.-Y., Lee H.-S., Jung J.-Y., Jeon J.-S., Park D.-R. Exergetic and thermoeconomic AHalysis of a 200kW phosphoric acid fuel cell plant // *Fuel*, 2004, 83(14-15), P. 2087-2094.
20. Тарасевич М.Р., Кузов А.В. Паливні елементи прямого окислення спиртів // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2010, 87(7), С. 86-108.
21. WAHg Y., Chen K.S., Mishler J., Cho S.C. AHd Adroher X.C. A Review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, Applications, and Needs on Fundamental Research // *Applied Energy*, 2011, 88, P. 981-1007.

22. Бик М.В., Фроленкова С.В., Букет О.І. та ін. Технічна електрохімія. Частина 2. Хімічні джерела струму. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018, 321 с.
23. Добровольський Ю.А., Укше А.Є., Левченко А.В. Матеріали для біполярних пластин паливних елементів на основі протонопровідних мембран // Російський хімічний журнал, 2006, L(6), С. 83-94.
24. Wang C.Y. Fundamental Models for Fuel Cell Engineering // Chem. Rev., 2004, 104, P. 4727-4766.
25. Nasef M.M., Zubir N.A., Ismail A.F., Dahlan K.Z.M., Saidi H., Khayet M. Preparation of radiochemically pore-filled polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells // J. Power Sources, 2006, 156, P. 200-210.
26. Rhee C.H., Kim H.K., Chang H., Lee J.S. Nafion/Sulfonated Montmorillonite Composite: A New Concept Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells // Chem. Mater., 2005, 17, P. 1691-1697.
27. Shamim S., Sudhakar K., Choudhary B., Anwar J. A review on recent advances in proton exchange membrane fuel cells: materials, technology and applications // Advances in Applied Science Research, 2015, 6(9), P. 89-100.
28. Barreto L., Makihiro A., Riahi K. The Hydrogen Economy in the 21st Century: A Sustainable Development Scenario // International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28, P. 267-284.
29. Midilli A., Ay M., Dincer I., Rosen M.A. On hydrogen and hydrogen energy strategies-in-current status and needs // Renewable and Sustainable Energy Reviews 2005, 9(3), P. 291-307.
30. Hart D. Sustainable energy conversion: fuel cells - the competitive option? // Journal of Power Sources, 2000, 86, P. 23-27.
31. Pei P., Chen H. Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: a review // Applied Energy, 2014, 125, P. 60-75.

32. Peighambardoust S.J., S. Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(17), P. 9349-9384.
33. Zhai S., Dai W., Lin J., He S., Zhang B., Chen L. Enhanced proton conductivity in sulfonated poly(ether ether ketone) membranes by incorporating sodium dodecyl benzene sulfonate // *Polymer*, 2019, 11(2), pii: E203, doi: 10.3390/polym11020203.
34. Cheng T., Zhang X., Ma Y., Huang Y., Liu X. Constructing Continuous Proton-Conducting Highways within sulfonated poly(arylene ether nitrile) composite membrane by incorporating amino-sulfo-bifunctionalized GO // *Polymers*, 2018, 10, P.1005.
35. Bose S., Kuila T., Nguyen T.X.H., Kim N.H, Lau K.-T., Lee J.H. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges // *Prog. Polym.Sci.*, 2011, 36, P. 813-845.
36. Parnian M.J., Rowshanzamir S., Gashoul F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications // *Energy*, 2017, 125, P. 614-628.
37. Lee J., Kim D., Mah S. Crosslinkable sulfonated copolymer and fuel cell including polymeric composition of the same // US Patent 2007/0196721A1, 2007.
38. Kinouchi M., Hirano T., Hisano N. Polyelectrolyte compositions // US Patent 7563850B2, 2009.
39. Hartnig C., Roth C. Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology: fundamentals and performance of low temperatures fuel cells // Woodhead Publishing. Series in Energy, 2012, 1,430 p.
40. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products as determined by wide- and small-angle X-ray studies // *J of Polym Sci: Part B Polymer physics*, 1981, 19(11), P. 1687-1704.

41. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes // *J Membr Sci*, 1983, 13(3), P. 307-326.
42. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М., Химия, 1988, 240 с.
43. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. К теории миграции катионов в мембранах типа Нафион // *Журнал физической химии*, 1993, 67(3), С. 524-527.
44. Товбин Ю.К., Дьяконов Ю.А., Васюткин Н.Ф. Исследование диффузии молекул воды в мембранах типа Нафион методом молекулярной динамики // *Журн. физ. химии*, 1993, 67(10), С. 2122-2125.
45. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М., Химия, 1980, С. 232.
46. Стефанова О.К., Шульц М.М. Электродные свойства ионообменных мембран и механизм переноса заряда на них // *Вестник Ленинградского университета, Сер. физ.-хим.*, 1972, 4, С. 80-87.
47. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion // *Chem. Rev.*, 2004, 104, P. 4535-4586.
48. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology // *Chem. Rev.*, 2004, 104, P. 4637-4678.
49. Иванчев С.С. Фторированные протонпроводящие мембраны типа нафион - прошлое и настоящее // *Журнал прикладной химии*, 2008, 81(4), С. 529-546.
50. Chen H., Palmese G.R., Elabd Y.A. Membranes with oriented polyelectrolyte nanodomains // *Chem. Mater.*, 2006, 18, P. 4875-4881.
51. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A. Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications // *J. Membr. Sci.*, 2005, 259, P. 10-26.
52. Шилова О.А., Шилов В.В. Наноконтролні оксидні і гібридні органо-неорганічні матеріали, одержані золь-гель методом. Синтез. Властивості. Застосування // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2003, 1(1), С. 9-84.

53. Burmistr M.V., Sukhyy K.M., Shilov V.V., Pissis P., Spanoudaki A., Sukha I.V., Tomilo V.I., Gomza Y.P. Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quarternary ammonium salts (ionenes) // *Polymer*, 2005, 46(26), P. 12226-12232.
54. Шилов В.В., Сорочинський В.П., Гомза Ю.П. та ін. Вплив складу і умов синтезу боросилікатних золь-гель нанокompозитів на особливості їх фрактальної структури // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2004, 2(3), С. 895-900.
55. Pandey A. Progress in solid oxide fuel cell (SOFC) research // *The journal of the minerals, metals and materials society*, 2019, 71(1), P. 88-89.
56. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes // *Polymer*, 2006, 47, P. 2217-2262.
57. Hamrock S.J., Herring A.M. High temperature, low humidity operation of proton exchange membrane fuel cells // Kreuer K.D., ed. *The encyclopedia of sustainability science and technology*, New York: Springer Science + Businedd Media; 2012, 11, P. 8328-8347.
58. Ioselevich A.S., Kornyshev A.A., Steinke J.H.G. Fine Morphology of Proton-Conducting Ionomers // *J. Phys. Chem.* 2004, 108, P. 11953-11963.
59. *Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research*. Eds. Hacker V., Mitsushima Sh. // Elsevier, 2018, P.296.
60. James C.D., Franklin G.W. Fluorocarbon vinyl ether polymers. United States Patent 3282875, 1966.
61. Debe M.K. Prospects and challenges for PEM fuel cells with a focus on MEA development for automotive applications // *Proceedings of the annual Meeting of the North American Membrane Society (NAMS)*, Providence, RI, USA; 2005, P. 153.
62. Yamabe M., Miyake H., Arai K. Fluoropolymer cation exchange membranes. Japanese Patent 5228588, 1977.

63. Ezzel B.R., Carl W.P., Dow Chemical Co., Low equivalent weight sulfonic fluoropolymers, US Patent 4940525, 1990.
64. Roziere J., Jones D.J. Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells// *Annu. Rev. Mater. Rec.*, 2003, 33, P. 503-555.
65. Li Q.F., He R.H., Jensen J.O., Bjerrum N.J. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100°C // *Chem. Matter*, 2003, 15, P. 4896-4915.
66. Rikukawa M., Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers // *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25, P. 1463-1502.
67. MAHthiram A., Zhao X., Li W. Developments in membranes, catalysts and membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells (DMFCs) // *Functional materials for Sustainable Energy Applications*, 2012, P.312-369.
68. Thiam H.S., Daud W.R.W., Kamarudin S.K., Mohammad A.B., Kadhum A.A.H., Loh K.S., Majlah E.H. Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36, P. 3187-3205.
69. Sahu A.K., PitchumAHi S., Sridhar P.,Shukla A.K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: an overview // *Bull. Mater. Science*, 2009, 32 (3), P. 285-294.
70. Henkensmeier D., Dickson J., Jang J.H., Kim J.Y., Kim H.-J., Han J., Nam S.W., Yoon S.P. Porous Nafion membrane and method for preparing the same // US Patent 20160204459A1, 2016.
71. Xu G., Li S., Li J., Liu Z., Li Y., Xiong J., Cai W., Qu K., Cheng H. Targeted filling of silica in Nafion by a modified *in situ* sol–gel method for enhanced fuel cell performance at elevated temperatures and low humidity // *Chemical Communications*, 2019, 55, P. 5499-5502.
72. Mazzapioda L., PAHero S. and Navarra M.A. Polymer Electrolyte Membranes Based on Nafion and a Superacidic Inorganic Additive for Fuel Cell Applications // *Polymers*, 2019, 11, P. 914-924. doi:10.3390/polym11050914.

73. Sigwadi R., Dhlamini M.S., MokrAHi T. and Nemavhola F. Enhancing the mechanical properties of of zirconia/Nafion[®] nanocomposite membrane through carbon nanotubes for fuel cell application // *Heliyon*, 2019, 5(7), e02112 doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02112
74. Karimi M.B., Mohammadi F., Hooshyari Kh. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54), 2019, P. 28919-28938.
75. Merlo L., Ghielmi A., Cirillo L. Gebert M., Arcella V. Membrane Electrode Assemblies Based on HYFLON[®] Ion for an Evolving Fuel Cell Technology// *Sep. Sci. Technol.*, 2007, 42, P. 2891-2908.
76. Arcella V., Troglia C., Ghielmi A. Hyflon ion membranes for fuel cells // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, P. 7646-7651.
77. Paddison S.J., Elliot J.A. Molecular Modeling of the Short-Side-Chain Perfluorosulfonic Acid Membrane // *J. Phys. Chem., A*, 2005, 109, P. 7583-7593.
78. Aricò A.S., Baglio V., Blasi A.D., Creti P., Antonucci P.L., Antonucci V. Influence of the acid-base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells // *Solid State Ionics*, 2003, 161, P. 251-265.
79. Tomassin J.M., Pagnorelle C., Bizzari D., Coldarelle G., Germain A., Jerome R. Improvement of the barrier properties of Nafion[®] by fluoro-modified montmorillonite // *Solid State Ionics*, 2006, 177, P. 1137-1144.
80. Chen S.Y., Han C.C., Tsai C.H. Effect of Morphological Properties of Ionic Liquid-Templated Mesoporous anatase TiO₂ on Performance of PEMFC With Nafion/TiO₂Composite Membrane at Elevated Temperature and Low Relative Humidity // *J. Power Sources*, 2007, 171, P. 363-372.
81. Lin Y.F., Yen C.Y., Hung C.H., Hsiao Y.H., Ma C.C.M.A novel composite membranes based on sulfonated montmorillonite modified Nafion for DMFCs // *J. Power Sources*, 2007, 168, P. 162-166.

82. Wu Z.M., Sun G.Q., Jin W., WANG Q., Hou H., Chan K.-Y., Xin Q. Use of in situ polymerized phenolformaldehyde resin to modify Nafion® membrane for the direct methanol fuel cell // *J. Power Sources*, 2007, 167, P. 309-314.
83. Ainla A., Brandell D. Nafion®-polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications // *Solid State Ionics*, 2007, 178, P. 581-585.
84. Kurano M.R., Panambur G., Kannan A.N.M., Taft K.M. Composite electrolyte with crosslinking agents// *United States Patent 6962959 B2*, 2005.
85. Plowman K.R., Rehg T.J., Davis L.W., Carl W.P., Cisar A.J., Eastland C.S. Composite fuel cell membranes // *United States Patent 5654109A*, 1997.
86. Nasef M. Structural investigation of polystyrene grafted and sulfonated poly(tetrafluoroethylene) membranes // *Eur Polym J*, 2002, 38, P. 87-95.
87. Kim D., Sauk J., Byun J. Palladium composite membranes using supercritical CO₂ impregnation method for direct methanol fuel cells // *Solid State Ionics*, 2007, 178, P. 865-870.
88. McDonald R.C., LaConti A.B. Composite proton exchange membrane and method of manufacturing the same // *United States Patent 7326736B2*, 2008.
89. Rusanov A.L., Kostoglodov P.V., Abadie M.J., Voytekunas V.Yu. Proton-Conducting Polymers and Membranes Carrying Phosphonic Acid Groups // *Adv. polymer Sci.*, 2008, 216, P. 125-155.
90. Essari W., Gebel G., Mercier R. Sulfonated Polyimide Ionomers: A Structural Study // *Macromolecules*, 2004, 37, P. 1431-1440.
91. Asensio J.A., Borros S., Gomez-Romero P. Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles// *J. Polym. Sci., Part A, Polym Chem*, 2002, 40, P. 3703-3710.
92. Kamjornsupamitr T., Sangthumchai Th., Youngme S. Proton conducting composite membranes from crosslinked poly(vinylalcohol) and poly(styrenesulfonicacid)-functionalized silica nanoparticles // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, P. 1-12.
93. Gao Y., Robertson G.P., Guiver M.D., Jian X., Mikhailenko S.D., Wang K. Direct copolymerization of sulfonated poly(phthalazinone arylene ether)s for

- proton-exchange membrane materials// J. Polym. Sci., Part A, Polym Chem, 2003, 41, P. 2731-2742.
94. Xing P., Robertson G.P., Guiver M.D., Mikhailenko S.D., Kaliaguine S. Sulfonated poly(aryl ether ketone)s containing naphthalene moieties obtained by direct copolymerization as novel polymers for proton exchange membranes // J. Polym. Sci., Part A., Polym Chem, 2004, 42, P. 2866-2876.
 95. Allcock H.R., Hoffmann M.A., Ambler C.M., Lvov S.N., Zhou X.Y., Chalkova E., Weston J. Phenyl phosphonic functionalized poly(aryloxyphosphanes) as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells // J. Membr. Sci., 2002, 201, P. 47-54.
 96. Carretta N., Tricoli V., Picchioni F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation // J. Membr. Sci., 2000, 166, P. 189-197.
 97. Xing P., Robertson G.P., Guiver M.D., Mikhailenko S.D. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes // J. Membr. Sci., 2004, 229, P. 95-106.
 98. He S.J., Lin Y.K., Ma H.F., Jia H., Liu X., Lin J. Preparation of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membrane using ethanol/water mixed solvent // Materials Letters, 2016, 169, P. 69-72.
 99. Kreue K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // J. Membr. Sci., 2001, 185(1), P. 29-39.
 100. Silva A.L.A., Takase I., Pereira R.P., Rocco A.M. Poly(styrene-co-acrylonitrile)-based protonconductive membranes // Polymer J., 2008, 44, P. 1462-1474.
 101. Sudaroli B.M., Kolar A.K. An experimental study on the effect of membrane thickness and PTFE (polytetrafluoroethylene) loading on methanol crossover in direct methanol fuel cell // Energy, 2016, 98, P. 204-214.
 102. Данилів О.І., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф. Розробка методу формування тріазолвмісних протонпровідних мембран // Наукові записки НУ "Києво-Могилянська академія". 2009, 92, С. 12-18.

103. Martwiset S., Chaisaward K., Treepet S., Tayraukham P. Proton conducting membranes based on poly(acrylonitrile-co-styrene sulfonic acid) and imidazole // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(10), P. 6918-6925.
104. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells-fundamentals and applications // *Fuel Cells*, 2001, 1(1), P. 5-39.
105. Kunimatsu M., Shudo T., Nakajima Y. Study of performance improvement in a direct methanol fuel cell // *JSAE Rev.*, 2002, 23(1), P. 21-26.
106. Ahmad H., Kamarudin S.K., Hasran U.A., Daud W.R.W. Review. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications // *International journal of hydrogen energy*, 2010, 35, P. 2160-2175.
107. Umeda J., Suzuki M., Kato M., Moriya M., Sakamoto W., Yogo T. Proton conductive inorganic-organic hybrid membranes functionalized with phosphonic acid for polymer electrolyte fuel cell // *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18), P. 5882-5888.
108. Nagarale R.K., Shin Woonup, Pramod K. Singh. Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications // *Polym. Chem.*, 2010, 1, P. 388-408.
109. Alberti G., Casciola M., Palombari R. Inorganic-Organic Proton Conducting Membranes for Fuel Cells and Sensors at Medium Temperatures // *Journal of Membrane Science*, 2000, 172(1), P. 233-239.
110. Sanchez C., Rozes L., Ribot F. Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials // *C. R. Chimie*, 2010, 13, P. 3-39.
111. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // *Chem. Rev.*, 2004, 104, P. 4587-4612.
112. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // *Успехи химии*, 2012, 81(3), С. 191-220.

113. Maier J. Ionic conduction in space charge regions // *Solid State Chem.*, 1995, 23, P. 171-263.
114. Migliardini F., Di Palma T.M., Gaele M.F., Corbo P. Hydrogen purge and reactant feeding strategies in self-humidified PEM fuel cell systems // *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, 42, P. 1758-1765.
115. Farooqui U.R., Ahmad A.L., Hamid N.A. Graphene oxide: a promising membrane material for fuel cells // *Renew Sustain Energy Rev.*, 2018, 82, P. 714-733.
116. Prapainainar P., Pattanapisutkun N., Prapainainar C., Kongkachuichay P. Incorporating graphene oxide to improve the performance of Nafion-mordenite composite membranes for a direct methanol fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, P. 362-378.
117. Gao S., Xu H., Fang Z., Ouadah A., Chen H., Chen X., Shi L., Ma B., Jing C., Zhu C. *Electrochimica Acta* Highly sulfonated poly(ether ether ketone) grafted on graphene oxide as nanohybrid proton exchange membrane applied in fuel cells // *Electrochim Acta* 2018, 283, P. 428-437.
118. González-Guisasola C., Ribes-Greus A. Dielectric relaxations and conductivity of cross-linked PVA/SSA/GO composite membranes for fuel cells // *Polym. Test.*, 2018, 67, P. 55-67.
119. Prapainainar P, Maliwan S, Sarakham K. Homogeneous polymer/filler composite membrane by spraying method for enhanced direct methanol fuel cell performance // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, 43, 14675-14690.
120. Munavalli B.B., Kariduraganavar M.Y. Development of novel sulfonic acid functionalized zeolites incorporated composite proton exchange membranes for fuel cell application // *Electrochim Acta*, 2019, 296, P. 294-307.
121. Loureiro F.A.M., Serrano E., Cardosodos anjos G.D., Rocco A.M. Proton Conductive Membranes Based on Poly(styrene-co-allyl alcohol) Semi-IPN // *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 2014, P. 49-56.

122. Zhou T., Shao R., Chen S., Hea X., Qiao J., Zhang J. A review of radiation-grafted polymer electrolyte membranes for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells // *J. Power Sources*, 2015, 293, P. 946-975.
123. Saif M.J., Naveed M., Asif H.M., Akhtar R. Irradiation applications for polymer nano-composites: A state-of-the-art review // *J. Ind. Eng. Chem. Irradiat Appl. Polym. Nano-Compos State Art. Rev.*, 2018, 60, P. 218-236.
124. Kang N.R., Lee S.Y., Shin D.W., Hwang D.S., Lee K.H., Cho D.H., Kim J.H., Lee Y.M. Effect of endgroup cross-linking on transport properties of sulfonated poly(phenylene sulfide nitrile)s for proton exchange membranes // *J. Power Sources*, 2016, 307, P. 834-843.
125. Luo Y, Guo J, Wang C, Chu D. Fuel cell durability enhancement by crosslinking alkaline anion exchange membrane electrolyte // *Electrochem Commun* 2012, 16, P. 65-68.
126. An D., Wu B., Zhang G., Zhang W., Wang Y. Gradiently crosslinked polymer electrolyte membranes in fuel cells // *J. Power Sources* 2016, 301, P. 204-209.
127. Hou J., Liu Y., Ge Q., Yang Z., Wu L., Xu T. Recyclable cross-linked anion exchange membrane for alkaline fuel cell application // *J. Power Sources* 2018, 375, P. 404-411.
128. Shin D.W., Lee S.Y., Kang N.R., Lee K.H., Cho D.H., Lee M.J., Lee Y.M., Suh K.D. Effect of crosslinking on the durability and electrochemical performance of sulfonated aromatic polymer membranes at elevated temperatures // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, 39, P. 4459-4467.
129. Lee W.H., Lee K.H., Shin D.W., Hwang D.S., Kang N.R., Cho D.H., Kim J.H., Lee Y.M. Dually crosslinked polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells // *J. Power Sources* 2015, 282, P. 211-222.
130. Akamatsu K., Furue T., Han F., Nakao S. Plasma graft polymerization to develop low-fouling membranes grafted with poly(2-methoxyethylacrylate) // *Separ Purif Technol.*, 2013, 102, P. 157-162.

131. Villegas M., Romero A.I., Parentis M.L. Vidaurre E.F.C., Gottifredi J.C. Acrylic acid plasma polymerized poly(3-hydroxybutyrate) membranes for methanol/ MTBE separation by pervaporation // Chem. Eng. Res. Des., 2016, 109, P. 234-248.
132. Hu J., Zhang C., Jiang L., Fang S., Zhang X., Wang X., Meng Y. Plasma graftpolymerization for synthesis of highly stable hydroxide exchange membrane // J. Power Sources, 2014, 248, P. 831-838.
133. Hu J., Zhang C., Cong J., Toyoda H., Nagatsu M., Meng Y. Plasma-grafted alkaline anion-exchange membranes based on polyvinyl chloride for potential application in direct alcohol fuel cell // J. Power Sources, 2011, 196, P. 4483-4490.
134. Jiang Z., Jiang Z.J. Plasma techniques for the fabrication of polymer electrolyte membranes for fuel cells // J. Membr. Sci., 2014, 456, 85-106.
135. Khodaparast-Kazeroonian F., Amjad-Iranagh S. et al. Molecular dynamics simulation study of carboxylated and sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy, 2015, 40, P. 15690-15703.
136. Yao Z., Zhang Z., Hu M. et al. Perylene-based sulfonated aliphatic polyimides for fuel cell applications: performance enhancement by stacking of polymer chains // J. Membr. Sci., 2018, 547, P. 43-50.
137. Kim D.J., Lee B.N., Nam S.Y. Synthesis and characterization of PEEK containing imidazole for anion exchange membrane fuel cell // Int. J. Hydrogen Energy, 2017, 42, P. 23759-23767.
138. Fidalgo A., Ilharco L.M. Thickness, morphology and structure of sol-gel hybrid films: II the role of the solvent // J. Sol-Gel Sci. Tech., 2003, 26(1-3), P. 357-362.
139. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы (под ред. Ю.Д. Третьякова) // М. ФИЗМАТЛИТ, 2010, 456 с.

140. Ю-Винг Май. Полимерные нанокompозиты / Май Ю-Винг, Ю. Жонг-Жен (ред.); Грахов А.Е. (пер. с англ.); Бурова Н.И. (ред. и предисл.) // М. : Техносфера, 2011, 687 с.
141. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов // С-Пб.: В-во СПбДЕТУ "ЛЭТИ", 2007, 273 с.
142. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing // San Diego : Academic Press., 1990, 908 p.
143. Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17),P. 9349-9384.
144. Kickelbick G. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications // Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim, 2007, 516 p.
145. Phillipp G., Schmidt H. The reactivity of TiO_2 and ZrO_2 in organically modified silicates // J. Non-Cryst. Solids, 1986, 82, P. 31-36.
146. Schmidt H. Better Ceramics Through Chemistry II // eds. Brinker C.J., Clark D.E. Aan Ulrich D.R., North-Holland, New York, 1984, P. 327-335.
147. Huang H., Orler B., Wilkes G.L. Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses // Macromolecules, 1987, 20, P. 1322-1330.
148. Wilkes G.L., Orler B., Huang H. Hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species into inorganic glasses utilizing a sol-gel approach // Polym. Prepr., 1985, 26, P. 300-302.
149. Zoppi R.A, Yoshida I.V.P., Nunes S.P. Hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol-gel reaction from solution: Morphology and thermal analysis // Polymer, 1997, 39(6-7), P. 1309-1315.
150. Mauritz K.A. Organic-inorganic hybrid materials: Perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides // Mater. Sci. Eng., 1998, C 6(2-3), P. 121-133.

151. Stonehart P., Watanabe M. Polymer solid-electrolyte composition and electrochemical cell using the composition. US Patent 5523181, June 4, 1996.
152. Adjemian V.T., Lee S.J., Srinivasan S. Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C // J. Electrochem. Sci., 2002, 149, P. 256-261.
153. Jung D.H., Cho S.Y., Peck D.H. Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell // J. Power Sources, 2002, 106, P. 173-177.
154. Tatsumisago M., Honjo H., Sakai Y. Proton-conducting silica-gel films doped with a variety of electrolytes // Solid State Ionics, 1994, 74, P. 105-108.
155. Xi J., Wu Z., Qiu X. et al. Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery // Journal of Power Sources, 2007, 166, P. 531-536.
156. Gurtekin M., Kayaman-Apohan N., Kahraman M.V. et al. UV curable sulfonated hybrid materials and their performance as proton-exchange membranes // Reactive & Functional Polymers, 2009, 69, P. 698-704.
157. Fu R.-Q., Woo J.-J., Seo S.-J., Lee J.-S., Moon S.-H. Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: preparation and characterizations // Journal of Power Sources, 2008, 179, P. 458-466.
158. Chen W.F. and Kuo P.L. Covalently cross-linked perfluorosulfonated membranes with polysiloxane framework // Macromolecules, 2007, 40, P. 1987-1994.
159. Patil Y., Mauritz K.A. Durability enhancement of Nafion® fuel cell membranes via in situ sol-gel-derived titanium dioxide reinforcement // J. Appl. Polym. Sci., 2009, 113(5), P. 3269-3278.
160. Laberty-Robert C., Valler K., Pereira F. et al. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells // Chem. Soc. Rev., 2011, 40, P. 961-1005.
161. Ye Y.-S., Rick J., Hwang B.-J. Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells // Polymers, 2012, 4, P. 913-963.

162. Yang S.-J., Jang W., Lee C., Shul Y.G., Han H. The effect of crosslinked networks with poly(ethylene glycol) on sulfonated polyimide for polymer electrolyte membrane fuel cell // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43, P. 1455-1464.
163. Pivovar B.S., Wang Y., Cussler E.L. Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells // *J. Membr. Sci.*, 1999, 154, P. 155-162.
164. Li L., Xu L., Wang Y. Novel proton conducting composite membranes for direct methanol fuel cell // *Mater. Lett.*, 2003, 57, P. 1406-1410.
165. Shen Y., Xi J., Qiu X., Zhu W. A new proton conducting membrane based on copolymer of methyl methacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid for direct methanol fuel cells // *Electrochim. Acta*, 2007, 52, P. 6956-6961.
166. Hwang B.-J., Joseph J., Zeng Y.-Z., Lin C.-W., Cheng M.-Y. analysis of states of water in poly (vinyl alcohol) based DMFC membranes using FTIR and DSC // *J. Membr. Sci.*, 2011, 369, P. 88-95.
167. Ye Y.-S., Chen W.-Y., HuAHg Y.-J., Cheng M.-Y., Yen Y.-C., Cheng C.-C., Chang F.-C. Preparation and characterization of high-durability zwitterionic crosslinked proton exchange membranes // *J. Membr. Sci.*, 2010, 362, P. 29-37.
168. Lee D.K., Lee K.J., Kim Y.W. Synthesis and characterization of crosslinked triblock copolymers for fuel cells // *Desalination*, 2008, 233, P. 104-112.
169. Решетов С.А., Фролкова А.К. Ионные жидкости как разделяющие агенты // *Вестник МИТХТ*, 2009, 4(3), С. 27-44.
170. Kallitsis J.K., Gourdoupi N. Proton conducting membrANes based on polymer blends for use in high temperature PEM fuel cells // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2003, 6(4), P. 217-222.
171. Kalaw G.J.D., Wahome J.A.N. Zhu Yu., et al. Perfluorocyclobutyl(PFCB)-based polymer blends for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) // *Journal of Membrane Science*, 2013, 431, P. 86-95.

172. Nanwen Li, Feng Zhang, Junhua Wang et al. Dispersions of carbon nanotubes in sulfonated poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] and their proton-conducting composite membranes // *Polymer*, 2009, 50, P. 3600-3608.
173. Lee M.J., Choi Y.S., Kang Y. et al. All-solid-state proton conducting membranes prepared by a semi-interpenetrating polymer network // *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(35), P. 18522-18527.
174. Hanbin Diao, Feng Yan, Lihua Qiu et al. High Performance Cross-Linked Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cells // *Macromolecules*, 2010, 43, P. 6398-6405.
175. Shao Z.G., Joghe P., Hsing I.M. Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells // *J. Membr. Sci.*, 2004, 229, P. 43-51.
176. Wootthikanokkhan J., Seeponkai N. Methanol permeability and properties of DMFC membranes based on sulphonated PEEK/PVDF blends // *J. Appl. Polymer Sci.* 2006, 102, P. 5941-5947.
177. Zhai Sh., Dai W., Lin J. et al. Enhanced proton conductivity in sulfonated poly(ether ether ketone) membranes by incorporating sodium dodecyl benzene sulfonate // *Polymers*, 2019, 11, P. 203-214.
178. Raffaella R.P., Landi B.J., Harris J.D., Bailey S.G., Hepp A.F. Carbon nanotubes for power applications // *Mater. Sci. Eng.*, 2005, B116(3), P. 233-243.
179. Rajalakshmi N., Ryu H., Shaijumon M.M. Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material // *J. Power Sources*. 2005, 140(2), P. 250-257.
180. Wolf H. And Willert-Porada M. Electrically conductive LCP-carbon composite with low carbon content for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell // *J. Power Sources*. 2006, 153(1), P. 41-46.
181. Shukla A., Bhat S.D., Pillai V.K. Simultaneous unzipping and sulfonation of multi-walled carbon nanotubes to sulfonated graphene nanoribbons for

- nanocomposite membranes in polymer electrolyte fuel cells // *J Membr Sci*, 2016, 520, P. 657-670.
182. Moreno N.G., Robles J.F.P. Polybenzimidazole – multiwall carbon nanotubes composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells // *J. Power Sources*, 2015, 300(30), P. 229-237.
183. Kim J., Kim B., Jung B. Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers // *Membrane Science*, 2002, 207, P. 129-137.
184. Storey R.F., Baugh D.W. Poly(styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene) block copolymers and ionomers therefrom: morphology as determined by small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy // *Polymer*, 2000, 41, P. 3205-3211.
185. Serpico J.M., Ehrenberg S.G., Fontanella J.J. Transport and Structural Studies of Sulfonated Styrene-Ethylene Copolymer Membranes // *Macromolecules*, 2002, 35, P. 5916-5921.
186. Cornet N., Diat O., Gebel G. Sulfonated polyimide membranes: a new type of ion-conducting membrane for electrochemical applications // *New Mater. Electrochem. Syst.*, 2000, 3, P. 33-42.
187. Genies C., Mercier R., Sillion B. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes // *Polymer*, 2001, 42, P. 359-373.
188. Vallejo E., Pourceelly G., Gavach C. Sulfonated Polyimides as Proton Conductor Exchange Membranes. Physicochemical Properties and Separation H^+/Mz^+ by Electrodialysis Comparison with a Perfluorosulfonic Membrane // *J. Membr. Sci.*, 1999, 160, P. 127-137.
189. Meier-Haack J., Taeger A., Vogel C. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells // *Separation and Purification Technology*, 2005, 41, P. 207-220.

190. Do Kyoung Lee, Kyung Ju Lee, Jong Woo Kim. Synthesis and Characterization of crosslinked triblock copolymers for fuel cells // *Desalination*, 2008, 233, P. 104-112.
191. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В. Електроактивні полімерні матеріали // Київ, 2013, 397 С.
192. Gizli N., Cinarli S., Demircioglu M. Characterization of poly(vinylchloride) (PVC) based cation exchange membranes prepared with ionic liquid // *Separation and Purification Technology*, 2012,97, P. 96-107.
193. Ogihara W., Bangyeekhan B., Ohno H. Preparation and characterization of ionic liquid copolymers for lithium ion conduction // *Proceedings of the 2004 Joint International Meeting, Honolulu, Hawaii, 2004, Abstr. 2440.*
194. Carlin R.T., Fuller J., Breda A.C. Electrochemical Properties of Ionic Liquid-Polymer Gel Electrolytes // *Proceedings of the 193rd Meeting of the Electrochem Soc., San Diego, CA, 1998, Abstr. 1023.*
195. Chervakov O.V., Burmistr M.V., Sverdlikovs'ka O.S. Ionic liquids for promising ion-conducting polymer materials of electrochemical devices // *Полімерний журнал*, 2008, 30(1), P. 5-13.
196. Wang J.T., Zhang H., Jianang Z.Y., Yang X. Tuning the performance of direct methanol fuel cell membranes by embedding multifunctional inorganic microspheres into polymer matrix // *Journal of Power Sources*, 2009, 188, P. 64-74.
197. Sadrabadi M.M.H., Emami S.H., Moaddel H. Preparation and characterization of nanocomposite membranes made of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and montmorillonite for direct methanol fuel cells. // *Journal of Power Sources*, 2008, 183, P. 551-556.
198. Sadrabadi M.M.H., Dashtimoghadam E., Majedi F.S., Kabiri K. Nafion/bio-functionalized montmorillonite nanohybrids as novel polyelectrolyte membranes for direct methanol fuel cells // *Journal of Power Sources*, 2009, 190, P. 318-321.

199. Kurdikar D., Peppas N. Method of determination of initiator efficiency : application to UV polymerizations using 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone // *Macromolecules*, 1994, 27, P. 733-738.
200. Римша Х., Жигайло М., Демчина О., Євчук І. Органо-неорганічні сульфоновмісні мембрани для паливних елементів // *Праці наукового товариства ім. Шевченка, Сер. Хімічні науки*, 2018, Т. LIII, С. 71-83.
201. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе // М.: Химия, 1983, 232 С.
202. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров // М.: Химия, 1976, 413 С.
203. Janczuk B., Zdziennicka A. A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements // *Journal of Materials Science*, 1994, 29, P. 3559-3564.
204. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія // Львів, В-во Львівської політехніки, 2011, 352 С.
205. Добровольський Ю.А., Писарева А.В., Ленова Л.С., Карелін А.І. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // *Альтернативная энергетика и экология*, 2004, 12(20), С. 36-41.
206. Patrickios C. S., Georgiou T. K. Covalent amphiphilic polymer networks // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(1), P. 76–85.
207. Christova D., Velichkova R., Goethals E., Du Prez F. Amphiphilic segmented polymer networks based on poly(2-alkyl-2-oxazoline) AHD poly(methyl methacrylate) // *Polymer*, 2002, 43, P. 4585-4590.
208. Ueda M., Toyota H., Ouchi T., Yonetake K., Masuko T., Teramoto T. Synthesis and characterization of aromatic poly(ether sulfone)s containing pendant sodium sulfonate groups // *J. Polym. Sci. A*, 1993, 31, P. 853-858.
209. Qiu Y., Park K. Superporous IPN Hydrogels Having Enhanced Mechanical Properties // *AKPS Pharm Sci Tech*, 2003, 4 (4), P. 406-412.
210. Wu M. Acrylonitrile and acrylonitrile polymers // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2003, 1, P. 124-174.

211. Han N., Xiong J., Chen S., Zhang X., Li Y., Tan L. Structure and properties of poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) membranes prepared via thermally induced phase separation // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, P. 43444-43452.
212. Aparicio M., Duran A. Hybrid organic/inorganic sol-gel materials for proton conducting membranes // *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, 31(1-3), P. 103-107.
213. Демидова Х.В., Євчук І.Ю., Демчина О.І. Дослідження гібридних органо-неорганічних мембран зі змінним співвідношенням гідрофільного/гідрофобного компонентів матриці // *Вісник Львівського університету. Сер. хімічна.* 2017, 58(2), С. 461-469.
214. Peruzzo P.J., Anbinder P.S., Pardini O.R., Vega J., Costa C.A., Galembeck F., Amalvy J.I. Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems // *Prog. Org. Coat.*, 2011, 72(3), P. 429-437.
215. Stadniy I.A., Konovalova V.V., Samchenko Y.M., Pobigay Y.M., Burban A.F., Ulberg Z.R. Development of hydrogel polyelectrolyte membranes with fixed sulpho-groups via radical copolymerization of acrylic monomers // *Mater. Sci. Appl.*, 2011, 2, P. 270-275.
216. Long D. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts // *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35(10), P. 905.
217. Diao H.B., Yan F., Qiu L., Lu J., Lu X., Lin B., Li Q., Shang S., Liu W., Liu J. High PerformANce Cross-Linked Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cells // *Macromolecules*, 2010, 43(15), P. 6398-6405.
218. Kaith B.S., Jindal R., Mittal H. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylamide-co-acrylonitrile) grafted Gum ghatti with salt, pH and temperature responsive properties // *Pelagia Research Library, Der Chemica Sinica*, 2010, 1(2), P. 92-103.
219. Комаров П.В., Веселов И.Н., Халатур П.Г. Наномасштабная морфология в иономерных мембранах на основе сульфированных ароматических полиэфирэфиркетонов: мезоскопическое моделирование // *Высокомол. соед., 2010, Сер. А, 52(2), С. 279-297.*

220. Paddison S.J. The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2001, 4, P.197-208.
221. Wu X., He G., Gu S., Hu Z., Yao P. Novel interpenetrating polymer network sulfonated poly(phthalazoline ether sulfone ketone)/polyacrylic acid proton exchange membranes for fuel cell // *Journal of Membrane Science*, 2007, 295, P. 80-87.
222. Tamaki R., Naka K., Chujo Y. Synthesis of poly(N,N'-dimethylacrylamide)/silica gel polymer hybrids by in situ polymerization method // *Polymer Journal*, 1998, 30(1), P. 60-65.
223. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables AHD charts, 3rd ed., John Wiley AHD Sons, Ltd., 2001.
224. Hummel O., Scholl F. Atlas of polymer and plastics analysis, 2nd ed., Vol. 2a, Verlag Chemie International, Munich, 1988, P. 393.
225. Es-Haghi S.S., Leonov A.I., Weiss R.A. Deconstructing the double-network hydrogels: The importance of grafted chains for achieving toughness // *Macromolecules*, 2014, 47(14), P. 4769-4777.
226. Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W., Lee Y.M. Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications // *J. Membr. Sci.*, 2004, 240(1-2), P. 37-48.
227. Toppani A., Robert F., Libourel G., de Donato P., Barres O., d'Hendecourt L., Ghanbaja J. A "dry" condensation origin for circumstellar carbonates // *Nature*, 2005, 437(7062), P. 1121-1124.
228. Li W.Z., Gao C., Guo J.Y., Ren Y.Z., Deng X.W., Liu Y. The preparation of porous proton exchange membranes via in situ polymerization // *Solid State Ion.*, 2015, 278, P. 254-259.
229. Huang S.L., Chin W.K., Yang W.P. Viscosity, particle size distribution, and structural investigation of tetramethyloxysilane/2-hydroxyethyl methacrylate sols during the sol-gel process with acid and base catalysts // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, 42(18), P. 3476-3486.

230. Sahu A.K., Selvarani G., BhatS.D., PitchumAHi S., Sridhar P., Shukla A.K., Narayan N., Banerjee A., Chandrakumar N. Effect of varying poly(styrene sulfonic acid) content in poly(vinyl alcohol)-poly(styrene sulfonic acid) blend membrane and its ramification in hydrogen-oxygen polymer electrolyte fuel cells // *J. Membr. Sci.*, 2009, 319(1-2), P. 298-305.
231. Li F.S., Zhou S.X., Wu L.M. Preparation and characterization of UV-curable MPS-modified silica nanocomposite coats // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 98(5), P. 2274-2281.
232. Wu C.M., Wu Y.H., Xu T.W., Fu Y.X. Novel anion-exchange organic-inorganic hybrid membranes prepared through sol-gel reaction and UV/thermal curing // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 107(3), P. 1865-1871.
233. Bongiovanni R., SAHgermano M., Malucelli G., Priola A. UV curing of photoinitiator-free systems containing bismaleimides and diacrylate resins: Bulk and surface properties // *Prog. Org. Coat*, 2005, 53, P. 46-49.
234. Ogata Y., Iwano M., Mogi T., Makita Y. Aggregation Behavior of Amphiphilic Random Copolymer of 2-(Acrylamido)-2-methylpropane sulfonic Acid and Tris(trimethylsiloxy)silylpropyl methacrylate in Aqueous Solution // *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, 2011, 49, P. 1651-1659.
235. Maeda S., Fujiwara Y., Sasaki C., Kunimoto K.-K. Structural analysis of microbial poly(ϵ -L-lysine)/poly(acrylic acid) complex by FT-IR, DSC, AHd solid-state ^{13}C and ^{15}N NMR // *Polymer Journal*, 2012, 44, P. 200-203.
236. Lee B.-S., Chen Y.-J., Wei T.-C., Ma T.-L. and Chang C.-C. Comparison of antibacterial Adhesion When Salivary Pellicle Is Coated on Both Poly(2-hydroxyethyl-methacrylate)- and Polyethylene-glycol-methacrylate-grafted Poly(methyl methacrylate) // *Int. J. Mol. Sci.*, 2018, 19(9), P. 2764-2782.
237. Saini B., Sinha M.K., Dash S. K. Mitigation of HA, BSA and oil/water emulsion fouling of PVDF Ultrafiltration Membranes by SiO_2 -g-PEGMA nanoparticles // *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 30, P. 100603-100617.

238. Nilsen L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 1974, I & II, Dekker, New York.
239. Mammeri F., Bourhis E., Rozes L. and Sanchez C. Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials // *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15, P. 3787-3811.
240. Kaddami H., Becker-Willinger C., Schmid H. Monitoring morphology and properties of hybrid organic-inorganic materials from in situ polymerization of tetraethoxysilane in polyimide polymer: 1. Effect of the coupling agent on the microstructure and interfacial interaction // *e-Polymers* 2006, 010, <http://www.e-polymers.org> ISSN 1618-7229.
241. Wei Y., Jin D., Yang C., Kels M.C., Qiu K-Yu. Organic-inorganic hybrid materials: relations of thermal and mechanical properties with structures // *Materials Science and Engineering*, 1998, C6, P. 91-98.
242. Martwiset S., Chaisaward K., Treepet S., Tayraukham P. Proton conducting membranes based on poly(acrylonitrile-co-styrene sulfonic acid) and imidazole // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, XXX, P. 1-8.
243. Kabiri K., Azizi A., Zohuri AKH-Mehr M.J., Bagheri Marandi G., Bouhendi H. Poly(acrylic acid-sodium styrene sulfonate) Organogels: Preparation, Characterization, and Alcohol Superabsorbency // *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119, P.2759-2769.
244. Ying L., Jiang-Hong G., Zi-Long T., Yu-Sheng X. Temperature-Independent Activation Energy for Ionic Conduction of Zirconia Based Solid Electrolytes // *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2001, 17 (09), P. 792-796.
245. Park Y., Moon J., Kim H. Proton conducting organic-inorganic nanocomposite membranes from MPTS AHd GPTS // *Electrochemical Solid State Letters*, 2005, 8, P. 191-194.
246. Kim H., Prakash S., Mustain W., Kohl P. Sol-gel based sulfonic acid-functionalized silica proton conductive membrAHe // *Journal of Power Sources*, 2009, 193, P. 562-569.

247. Dai C.-A., Liu C.-P., Lee Y.-H., Chang C.-J., Chao C.-Y., Cheng Y.-Y. Fabrication of novel proton exchange membranes for DMFC via UV curing // Journal of Power Sources, 2008, 177, P. 262-272.
248. Rice M.J. and Roth W.L. Ionic Transport in Super Ionic Conductors: a Theoretical Model // Journal of Solid State Chemistry, 1972, 4, P. 294-310.
249. Eikerling M., Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Ulstrup J., Walbran S. Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes // J. Phys. Chem., B, 2001, 105, P. 3646-3662.
250. Commer P., Cherstvy A.G., Spohr E., Kornyshev A.A. The effect of water content on proton transport in polymer electrolyte membranes // Fuel Cells, 2003, 2(3-4), <https://doi.org/10.1002/fuce.200290011>