

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**POLI(ĒTERĒTERKETONA)-ALKILIMIDAZOLIJA JONU
ŠĶIDRUMU KOMPOZĪTO MEMBRĀNU MEHĀNISKO ĪPAŠĪBU UN
ELEKTROVADĪTSPĒJAS PĒTĪŠANA**

MAĢISTRA DARBS

Autors: Einārs Sprūģis

Studenta apliecības Nr.: es10122

Darba vadītājs: docents, Dr. ķīm. Guntars Vaivars

RĪGA

2015

ANOTĀCIJA

Poli(ēterēterketona)-alkilimidazolijs jonu šķidrums kompozīto membrānu mehānisko īpašību un elektrovadītspējas pētīšana. Sprūģis E., zinātniskais vadītājs Dr. chem., doc. Vaivars G. Maģistra darbs, 40 lappuses, 30 attēli, 1 tabula, 38 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā tika veikta mehānisko īpašību analīze temperatūru intervālā no 20 °C līdz 200 °C sekojošām kompozītmembrānām: sulfonēta poli(ēterēter)ketona (SPĒĒK)-1,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts, SPĒĒK-1,2,3-trimetilimidazolijs dimetilfosfāts, SPĒĒK-1-butil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts. Intervālā no 30 °C līdz 150 °C sekojošām kompozītmembrānām tika veikta elektrovadītspējas pētīšana, izmantojot elektroķīmiskās impedances spektroskopijas metodi: SPĒĒK-1,2,3-trimetilimidazolijs dimetilfosfāts, SPĒĒK-1-(2,3-dihlorpropil)-3-metilimidazolijs hlorīds, SPĒĒK-1-(2,3-dihidroksipropil)-3-metilimidazolijs hlorīds.

SULFONĒTS POLI(ĒTERĒTER)KETONS, KOMPOZĪTMEMBRĀNA, 1,3-DIMETILIMIDAZOLIJA DIMETILFOSFĀTS, 1,2,3-TRIMETILIMIDAZOLIJA DIMETILFOSFĀTS, 1-(2,3-DIHLORPROPIL)-3-METILIMIDAZOLIJA HLORĪDS, 1-(2,3-DIHIDROKSIPROPIL)-3-METILIMIDAZOLIJA HLORĪDS, MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS, ELEKTROĶĪMISKĀS IMPEDANCES SPEKTROSKOPIJA.

ABSTRACT

Determination of mechanical properties and electroconductivity of SPEEK composites with alkylimidazolium ionic liquids. Sprūģis E., supervisor Dr. chem., doc. Vaivars G. Master's thesis, 40 pages, 30 figures, 1 table, 38 literature references. In Latvian.

In this work, mechanical properties in temperature interval from 20 °C to 200 °C were investigated for following composites: sulphonated polyetheretherketone (SPEEK)-1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate, SPEEK-1,2,3-trimethylimidazolium dimethylphosphate, SPEEK-1-butyl-2,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate. Investigation of electroconductivity of following composite membranes using electrochemical impedances spectroscopy were carried out in temperature interval from 30 °C to 150 °C: SPEEK-1,2,3-trimethylimidazolium dimethylphosphate, SPEEK-1-(2,3-dichloropropyl)-3-methylimidazolium chloride, SPEEK-1-(2,3-dihydroksipropyl)-3-methylimidazolium chloride.

SULPHONATED POLYETHERETHERKETONE, COMPOSITE MEMBRANE, 1,3-DIMETHYLIMIDAZOLIUM DIMETHYLPHOSPHATE, 1,2,3-TRIMETHYLIMIDAZOLIUM DIMETHYLPHOSPHATE, 1-(2,3-DICHLOROPROPYL)-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE, 1-(2,3-DIHYDROKSIPROPYL)-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE, MECHANICAL PROPERTIES, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.

SATURS

ANOTĀCIJA.....	2
ABSTRACT.....	3
APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	5
IEVADS.....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	7
1.1. Jonu šķidrums.....	7
1.2. Degšūnas.....	8
1.3. Polimēru fizikālās īpašības.....	11
1.4. Elektroķīmiskās impedances spektroskopija.....	14
1.5. Termogravimetrija.....	17
1.6. Furjē pārveidojuma infrasarkanā spektrometrija (FTIR).....	18
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	20
2.1. Elektroķīmiskās impedances spektroskopija.....	20
2.2. Membrānu mehānisko īpašību noteikšana istabas temperatūrā.....	22
2.3. Membrānu mehānisko īpašību noteikšana paaugstinātā temperatūrā (100... 200 °C)	22
2.3. TGA/FTIR analīze.....	24
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	27
3.1. EIS rezultāti.....	27
3.2. Mehāniskās īpašības.....	33
3.3. TG/FTIR analīze.....	36
LITERATŪRA.....	39
PIELIKUMI.....	41

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

JŠ – jonu šķidrums

PĒĒK — poli(ēterēterketons)

SPĒĒK — sulfonēts poli(ēterēterketons)

PEMD — polimēra elektrolīta membrānas degšūna

[PMIm][Cl] — 1-(2,3-dihidroksipropil)-3-metilimidazolijs hlorīds

[PClIm][Cl] — 1-(2,3-dihlorpropil)-3-metilimidazolijs hlorīds

[MMIm][Me₂PO₄] — 1,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts

[MMMIm][Me₂PO₄] — 1,2,3-trimetilimidazolijs dimetilfosfāts

[MMIm][Me₂PO₄] — 1,2-trimetilimidazolijs dimetilfosfāts

[BMMIm][Me₂PO₄] — 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts

SP — sulfonēšanas pakāpe

TG — termogravimetrija

FTIR spektrometrija — Furjē pārveides infrasarkanā spektrometrija

EIS — elektroķīmiskās impedances spektroskopija

IEVADS

Tradicionālo enerģijas avotu plaša izmantošana rada nopietnu izaicinājumu vides aizsardzības nozarē un resursu ilgtspējības nodrošināšanā, tādēļ jau ilgu laiku tiek meklēti alternatīvi enerģijas avoti. Degšūnas jau ilgi tiek gaidīta kā potenciāli lielu pavērsienu enerģijas ražošanas nozarē, tomēr šis potenciāls joprojām nav pilnībā realizēts. Tam par iemeslu ir gan tehnoloģiskas, gan ekonomiskas dabas šķēršļi. Tomēr potenciālie ieguvumi no plašas degšūnu pielietošanas ir lieli, tādēļ šajā jomā jau ilgi notiek intensīvi pētījumi. No pieejamajiem degšūnu tipiem tieši PEMD ir plašs lietojumu spektrs, piemēram, transporta līdzekļos un pārnēsājamās elektroniskajās ierīcēs [1]. Pašreiz izmantotajiem PEMD membrānas materiāliem ir gana daudz trūkumu, tādēļ tiek meklēti citi risinājumi. Ideālai membrānai būtu jābūt ķīmiski un mehāniski stabilai, turklāt arī augstākās temperatūrās; jābūt arī attiecīgos jonus jonus labi vadošai, turklāt vēlams arī ar zemām izmaksām [2]. Viens no kandidātiem jau ilgāku laiku ir SPĒĒK polimēra membrāna [3]. Tās īpašību uzlabošanai tiek veidoti dažādi kompozītmateriāli, no kuriem viens piemērs ir SPĒĒK-JŠ kompozīti. Šīm kompozītmembrānām PEMD ekspluatācijas laikā pēc iespējas ilgāk jā saglabā savas sākotnējās īpašības, tai skaitā mehāniskā izturība, jo PEMD iekšienē starp membrānu abām pusēm var veidoties ievērojama spiedienu atšķirība [4]. Arī jonu vadītspējas ziņā membrānai jāspēj konkurēt ar pašreiz komerciāli izmantotajiem materiāliem. Arī šīs membrānas izmantošanai augstākās temperatūrās būtu vairākas priekšrocības. SPĒĒK un to JŠ kompozītu mehāniskās un elektriskās īpašības, un šo īpašību maiņu paaugstinātā temperatūrā tad arī tiks pētītas šajā darbā.

Darba mērķis ir SPĒĒK un tās kompozītu ar JŠ mehānisko un elektrovadītspējas īpašību izpēte pietiekami plašā temperatūru intervālā.

Darba uzdevumi:

1. Izpētīt SPĒĒK-JŠ kompozītu mehāniskās īpašības un to maiņu atkarībā no temperatūras un pievienotā JŠ struktūras un daudzuma kompozītmembrānā.
2. Izpētīt SPĒĒK-JŠ kompozītu elektriskās īpašības un to maiņu atkarībā no vairākiem faktoriem, tajā skaitā ūdens klātbūtne, temperatūras un JŠ satura membrānā.
3. Novērtēt analizējamo kompozītmembrānu piemērotību izmantošanai enerģijas ierīcēs dažādos temperatūru intervālos.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Jonu šķidrums

Jonu šķidrums (JŠ) savu unikālo fizikālo un ķīmisko īpašību dēļ ir piesaistījuši īpašu uzmanību tieši pēdējā desmitgadē, lai gan to vēsture ir ievērojami senāka. Par pirmo “oficiālo” JŠ uzskata 1914. g. P. Valdena sintezēto etilamonija nitrātu ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$), kura $t_{\text{kuš.}} = 12\text{ }^\circ\text{C}$. Septiņdesmitajos un astoņdesmitajos gados notika plaši pētījumi organisko hlorīdu-alumīnija hlorīda JŠ laukā. Šādus uz AlCl_3 balstītus JŠ var uzskatīt par pirmās paaudzes JŠ, tomēr to ieviešanu praksē traucēja to higroskopiskums — to sintēzei un glabāšanai bija nepieciešama inerta atmosfēra. 1992. g. tika ziņots par pirmajiem mitrā atmosfērā stabilajiem JŠ, kas balstīti uz 1-etil-3-metilimidazolija katjona un tetrafluoroborāta vai heksafluorofosfāta anjona. Tomēr arī šiem JŠ ilgstoša saskarsme ar ūdeni izraisa pārmaiņas to fizikālajās un ķīmiskajās īpašībās, piemēram, HF veidošanās, kas atbilstošo JŠ padara ķīmiski agresīvu. Šī iemesla tika sintezēti JŠ ar hidrofobākiem anjoniem, piemēram, $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ vai $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ ^[5].

Par JŠ definēti savienojumi, kas pilnībā sastāv no joniem un kuru $t_{\text{kuš.}} < 100\text{ }^\circ\text{C}$. Vairākums JŠ sastāv no organiska katjona un neorganiska anjona ar delokalizētu lādiņu. JŠ literatūrā ir sastopami daudzi sinonīmi, izplatītākais no tiem — kausētie sāļi (“molten salts”), tomēr šis termins tiek lietots arī augstās temperatūrās kustošu sāļu apzīmēšanai, tādēļ tā lietošana nav ieteicama [5–7].

JŠ, kā daudzveidīga savienojumu klase, ir atraduši arī daudzveidīgas pielietojumu iespējas, pateicoties gandrīz neierobežotajam skaitam potenciāli iegūstamo dažādo JŠ, kombinējot dažādus katjonus un anjonus, turklāt tiek piedāvāts dažādus JŠ savstarpēji jaukt, lai iegūtu vēlamās īpašības [8]. Kā piemērus var minēt JŠ kā tradicionālo šķīdinātāju aizstājēji organiskajā sintēzē noteiktu reakciju norisē [9], citi pielietojumi arī nanodaļiņu izpētē, biomasas konversijā, medicīniskās procedūrās, kā elektrolīts baterijās un citās elektroķīmiskajās ierīcēs [10–14].

JŠ, salīdzinot ar organisko šķīdinātāju/elektrolītu sistēmām, elektrovadītspēja ir laba (līdz pat 100 S/m), turklāt tā uzlabojas, paaugstinoties temperatūrai. JŠ vadītspēju ierobežo to jonu zemā mobilitāte, kā arī jonu pāru veidošanās. Vadītspēja ir apgriezti proporcionāla JŠ viskozitātei, tādēļ viskozākiem JŠ vadītspēja ir zemāka. Kopumā JŠ ir viskozāki nekā izplatītākie molekulārie šķīdinātāji. Viskozitāti galvenokārt nosaka van der Vālsa spēki un ūdeņraža saišu veidošanās. Van der Vālsa spēku dēļ viskozitāti palielina alkilgrupu ķēžu garuma pieaugums [5,11,15]. Garāku alkilķēžu esamība pie katjona maina arī citas JŠ īpašības

— samazinās blīvums, palēninās difūzija [16].

Vairākums JŠ istabas temperatūrā ir šķidrums. Kušanas temperatūru ietekmē gan katjons, gan anjons — abos gadījumos jona izmēru palielināšanās pazemina kušanas temperatūru. Tāds pats efekts ir arī katjona asimetrijas pieaugumam. JŠ var būt termiski stabili līdz pat 450 °C temperatūrai. JŠ termiskā stabilitāte ir atkarīga no to heteroatoma-oglekļa atoma un heteroatoma-ūdeņraža saišu stiprības. Termisko stabilitāti ievērojami ietekmē arī JŠ ūdens saturs, turklāt, palielinoties JŠ hidrofilībai, šī ietekme pieaug [17]. Termisko stabilitāti samazina arī halogēnu anjoni [18]. JŠ necīgā tvaika spiediena dēļ no tiem ir viegli izdalīt ūdeni ar vakuumdestilācijas palīdzību [19].

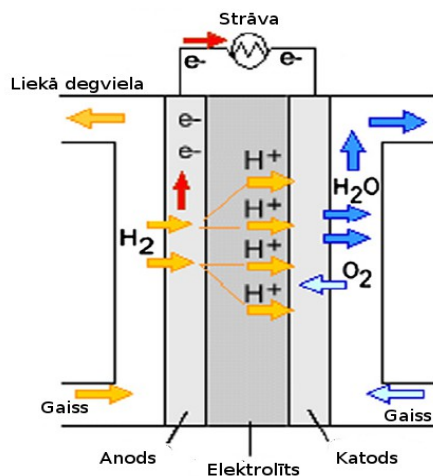
Imidazolijs dialkilsfosfāti. Imidazolijs dialkilsfosfāti ir halogēnus nesaturoša JŠ klase ar labām fizikāli ķīmiskajām īpašībām, īpaši temperatūrās zem 200 °C. Tos var sintezēt vienas stadijas reakcijā no alkilimidazoliem un trialkilsfosfātiem. Kopumā šis JŠ klases īpašības var pielīdzināt iepriekš aprakstītajām vispārīgajām īpašībām. JŠ ar īsām alkilgrupu ķēdēm ir stabili, arī tos ilgstoši pakļaujot augstas temperatūras iedarbībai (20 h 120 °C). Raksturīga arī laba hidrolītiskā stabilitāte, salīdzinot ar halogēnus saturošiem JŠ. Ņemot vērā arī izejmateriālu konkurētspējīgo cenu, kā arī fosforskābes esteru zemo toksicitāti un labo biodegradēšanās spēju, šī JŠ klase ir laba alternatīva citiem halogēnus nesaturošajiem JŠ [6,19].

1.2. Degšūnas

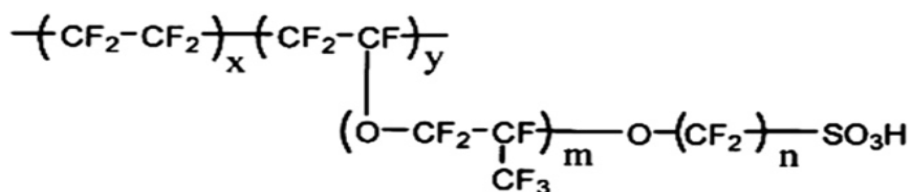
Par degšūnām tiek sauktas elektroķīmiskas ierīces, kas degvielas (piemēram, ūdeņraža) ķīmisko enerģiju tieši pārvērš elektriskajā enerģijā, turklāt ar augstu efektivitāti (līdz pat 60 %). Pirmā degšūna tika izgatavota jau 1839. g., tomēr praktisks pielietojums degšūnām tika atrasts tikai pēc vairāk nekā gadsimta, kad PEMD tika izmantota Apollo kosmosa programmā. Mūsdienās izpēte noris vairākās degšūnu uzbūves kategorijās, no kurām 5 populārākās ir:

- 1) polimēra elektrolīta membrānas degšūnas (PEMD);
- 2) cietā oksīda degšūnas;
- 3) sārma degšūnas;
- 4) fosforskābes degšūnas;
- 5) kausētā karbonāta degšūnas.

PEMD (1. att.) par protonu vadītāju kalpo polimēru membrānas (kā populārāko var minēt Nafion, 2. att.) un kā katalizators — platīns vai uz tā bāzēti materiāli. Savu īpašību dēļ (augsts strāvas blīvums, zema darbības temperatūra, maza masa un tilpums, vienkārša uzbūve) PEMD ir labas nākotnes perspektīvas kā strāvas avots gan transporta sfērā, gan portatīvajās ierīcēs [1,5].



1.1. att. PEMD shematisks attēlojums [5]



1.2. att. Nafion membrānas stuktūrformula [5]

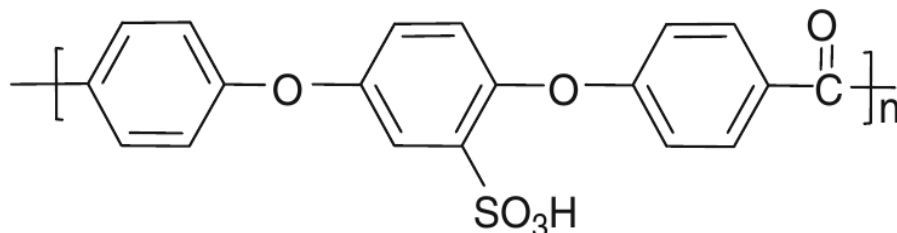
Galvenā komponente PEMD ir polimēra membrāna. Tai ir jāpiemīt vairākām īpašībām:

- 1) protonu vadītspējai;
- 2) jābūt elektronus nevadošai;
- 3) jābūt gāzu necaurlaidīgai;
- 4) labām mehāniskām, ķīmiskām un termiskām īpašībām;
- 5) kā arī zemām izmaksām.

Patlaban PEMD galvenokārt tiek izmantotas dārgas fluorētās membrānas, kuru efektīvai darbībai vajadzīga ūdens klātbūtne, kas savukārt ierobežo to darbības temperatūru intervālu. Šo iemeslu dēļ tiek meklētas ūdeni nesaturošas membrānu alternatīvas. Šeit minamas vairākas pieejas, piemēram, 1) pilnīgi jaunu membrānu meklēšana izmantošanai PEMD; 2) pašreiz plaši izmantoto membrānu (Nafion) modifikācija; vai arī 3) abu pieeju kombinācija. Meklējot Nafion membrānas aizstājējus, ir pieļaujama neliela alternatīvās membrānas īpašību pasliktināšanās, ja vien to atsver ieguvumi, salīdzinot ar Nafion membrānu, par kuras galvenajiem trūkumiem var uzskatīt augsto cenu, kā arī relatīvi augsto degvielas caurlaidību [5,20].

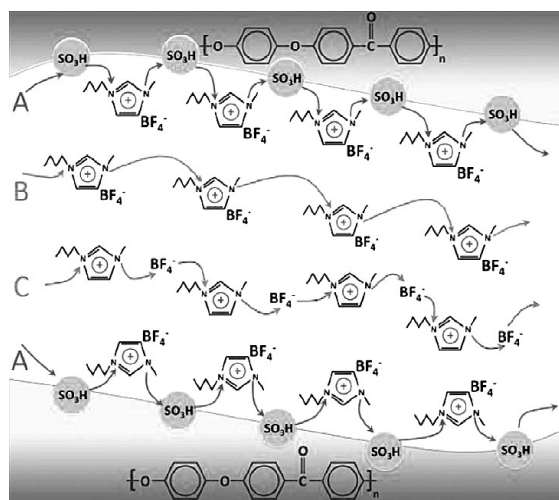
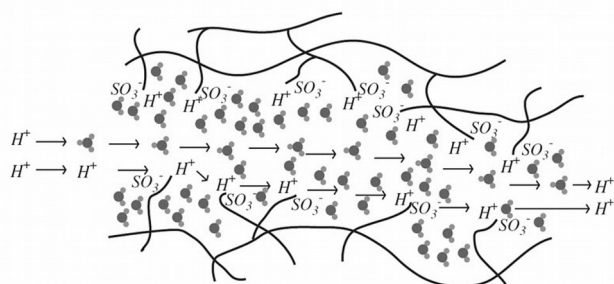
Kā viena no alternatīvām PEMD izmantojamām membrānām ir izvirzījusies SPĒĒK (3.

att.) membrāna. Tā tiek sintezēta no PĒĒK, kas ir polimērs ar ļoti augstu ķīmisko un termisko ($T_{kuš.} = 334\text{ °C}$) izturību. Sintēze ir visai vienkārša, parasti izmanto hlorsulfonskābi (arī šajā darbā izmantoto membrānu izgatavošanā izmantotā SPĒĒK sintēzes pieeja) vai konc. sērskābi. SPĒĒK ir laba ķīmiskā un termiskā izturība, kā arī zema cena, salīdzinot ar Nafion membrānu. Tomēr joprojām pastāv šķēršļi — protonu vadītspēja nav pietiekami augsta temperatūrās virs 100 °C , kā arī jautājums par membrānas ilgtermiņa noturību degšūnā [5,21].



1.3. att. SPĒĒK struktūrformula

Šo iemeslu dēļ tiek meklēti dažādi ceļi SPĒĒK īpašību uzlabošanai, piemēram, šķērssaistīšana, polimēru sajaukumu veidošana, neorganisku nanodaļiņu iestrādāšana [22], SPĒĒK membrānas pārklāšana ar oglekļa molekulārajiem sietiem. Viena no nesēn ieviestām pieejām ir membrānu impregnēšana ar JŠ. Tās rezultātā ievērojami uzlabojas membrānas protonu vadītspējas īpašības, īpaši paaugstinātās temperatūrās. Tas ir tādēļ, ka SPĒĒK membrānas protonu vadītspēju nosaka ūdens (1.4. att. pa kreisi). PEMD, kuras darbojas temperatūrās līdz 100 °C , ir jārisina arī virkne citu problēmu: 1) platīna katalizatora saindēšanās degvielā esošā CO dēļ; 2) elektrodu efektīvā laukuma samazināšanās ūdens klātbūtnes dēļ; 3) izmantotā Pt katalizatora dārdzība. Šīs problēmas var atrisināt, darbinot PEMD paaugstinātā temperatūru intervālā ($100\text{ °C} - 200\text{ °C}$). Šim nolūkam vajadzīgas polimēra membrānas ar augstu protonu vadītspēju ($> 1\text{ S/m}$) [23,24]. Membrānā iestrādāts JŠ var darboties kā ūdens aizstājējs, turklāt arī temperatūrās virs 100 °C (1.4. att. pa labi). Tomēr tika arī novērota mehānisko īpašību pasliktināšanās [25]. Tādēļ būtu noderīga membrānas mehānisko īpašību maiņas atkarībā no pievienotā JŠ un to daudzuma membrānā izpēte, lai pēc tam varētu izvērtēt un salīdzināt potenciālos ieguvumus (piem., protonu vadītspējas uzlabošana paaugstinātā temperatūrā) ar zaudējumiem (mehānisko īpašību pasliktināšanās) [5].



1.4. att. Protonu vadīšanas mehānisms SPĒĒK membrānā [26] (pa kreisi) un dažādi iespējamie vadīšanas mehānismi SPĒĒK-JŠ kompozītos (pa labi): protonu "lekšana" caur A) skābes-bāzes pāriem, B) imidazola molekulām, C) JŠ [25]

1.3. Polimēru fizikālās īpašības

Polimēri deformējas mehāniskā sprieguma iedarbībā. Spriegumu var aprēķināt, attiecinot spēka vērtību uz ķermeņa šķērsriezuma laukumu s , kurā šis spēks iedarbojas. Tā kā ķermeņa šķērsriezuma laukums deformācijas gaitā mainās, spēku parasti attiecina pret laukuma sākotnējo vērtību s_0 :

$$\sigma = P/s_0 \quad (1.1)$$

Šī sprieguma izraisītā garenvirziena relatīvā deformācija:

$$\varepsilon = \Delta l/l_0 \quad (1.2)$$

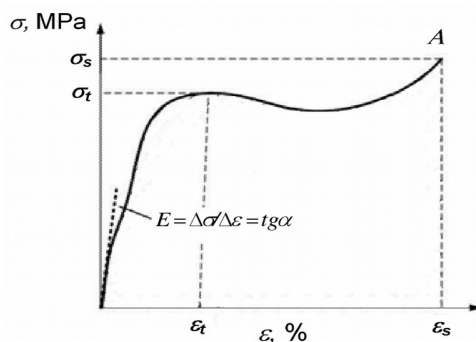
kur Δl — parauga garuma izmaiņa, l_0 — parauga sākotnējais garums.

Materiāla stingumu raksturo ar elastības (Junga moduli):

$$E = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sigma}{\varepsilon} = \operatorname{tg} \alpha \quad (1.3)$$

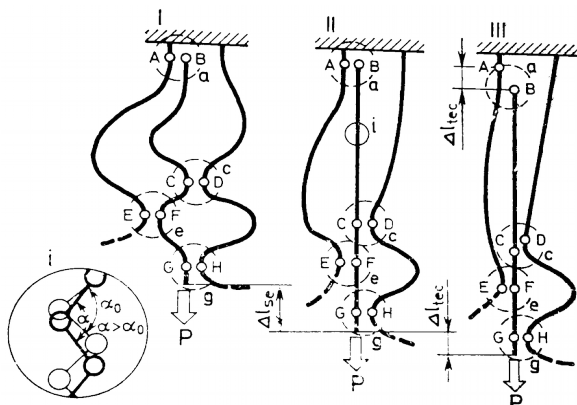
Polimēra deformatīvo īpašību raksturošanai nepieciešams apskatīt visu triju parametru — sprieguma σ , deformācijas ε un iedarbības laika t savstarpējo sakarību. To veic, aplūkojot kādu divu parametru sakarību, trešo parametru paturot konstantu. Šajā darbā tiek lietota sprieguma atkarība no deformācijas — dinamometrisko sakarību, paturot nemainīgus ar laiku saistītos lielumus (deformācijas ātrumu vai sprieguma maiņas ātrumu). Materiāla mehānisko stiprību novērtē, nosakot dinamometrisko sakarību līdz parauga sagraušanas brīdim. Svarīgākie stiprību raksturojošie parametri (1.4. att.): 1) sagraušanas spriegums σ_s ir materiāla sprieguma vērtība sagrūšanas brīdī; 2) trūkšanas pagarinājums ε_s ir relatīvās deformācijas vērtība sagrūšanas momentā; 3) tecēšanas spriegums σ_t ; 4) tecēšanas relatīvais pagarinājums

ϵ_t ; 5) elastības modulis ir materiāla stingumu raksturojošs lielums [5].



1.4. att. Stiprības un deformatīvo īpašību sakarības sprieguma-deformācijas līknē līdz parauga sagrūšanai

Polimēram pieliekot spēku, notiek tā deformēšanās. To var iedalīt vairākos veidos. To aprakstīšanai apskata makromolekulu sistēmu (1.5. att.). Pieliekot spēku vienai no sistēmas makromolekulām (virknēm), deformējas visa sistēma. Elastīgā deformācija noris, ja deformējas atsevišķo virknes fragmentu valences leņķi. Šī deformācija ir atgriezeniska un pēc vērtības ir neliela. Deformāciju, kurā notiek virkņu savstarpēja pārvietošanās, sauc par tecēšanas deformāciju. Tā ir neatgriezeniska, jo deformācija pēc spēka iedarbības pārtraukšanas saglabājas. Par superelastīgo deformāciju sauc deformāciju, kas rodas, spēka iedarbības rezultātā virknēm izstiepjoties. Superelastīgā un tecēšanas deformācija attīstās vienlaikus, tūlīt pēc spēka pielikšanas [5].

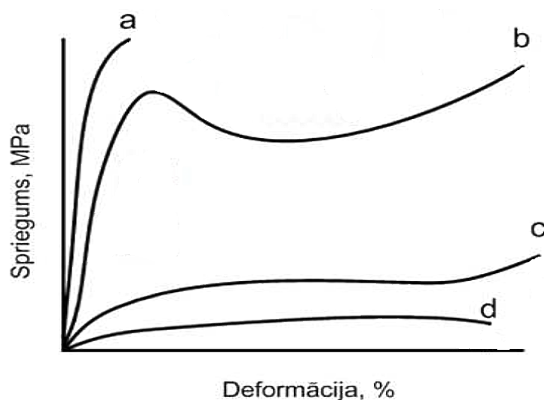


1.5. att. Makromolekulu sistēmas deformācijas shēma [27]

Polimēru kristāliskums. Galvenais priekšnosacījums kristāliskumam polimēros ir kaut kāda veida stereoregularitāte. Tas nenozīmē, ka visām makromolekulām paraugā jābūt stereoregulārām (izotaktiskām vai sindiotaktiskām), bet gan to, ka nozīmīgam skaitam molekulu to oglekļa skeleta apgabalā piemīt šāda regularitāte. Daudziem polimēriem piemīt

daļējs kristāliskums. Šādos gadījumos polimērā līdzās pastāv apgabali ar kristālisku un amorfu struktūru. Iemesls tam ir polimerizācijas gaitā notiekošie procesi – izotaktisks polimērs var saturēt sindiotaktisku segmentu un otrādi; iespējama arī ķēdes zarošanās, kas samazina vietējo struktūras regularitāti un inhibē kristalizēšanos. Amorfi reģioni var veidoties arī kopolimerizācijas dēļ [19].

Kristālisku un amorfu polimēru dažādo mehānisko īpašību dēļ veidojas raksturīgas sprieguma-deformācijas līknes (1.6. att.). Kristāliska polimēra gadījumā, palielinoties spriegumam, deformācija ir visai maza, un sagrūšana notiek tuvu tecēšanas deformācijas un tecēšanas sprieguma vērtībai. Amorfa polimēra gadījumā pēc tecēšanas sprieguma maksimuma sasniegšanas seko ievērojama deformācija. Protams, abi pieminētie ir tikai ekstremālie gadījumi, jo polimēri mēdz būt ar dažādu lielumu kristalizācijas pakāpi. Puskristāliska polimēra gadījumā pēc pleca izveidošanās (1.6. att. b) deformācijas gaitā spriegums samazinās, līdz atkal palielinās līdz maksimālajai vērtībai sagrūšanas brīdī. Tas skaidrojams ar molekulu pakāpenisku novietošanos paralēli deformācijas virzienam deformācijas gaitā [19].



1.6. att. Sprieguma-deformācijas līknes: kristālisks trausls (a), puskrīstālisks (b), amorfs ar nelielu kristāliskās fāzes saturu (c), amorfs polimērs (d) [19]

Plastifikatoru efekts. Plastifikatori ir vielas, parasti – šķīdumi, kuru molmasas, salīdzinot ar polimēru molmasām, ir zemas. Tos pievienojot polimēram, izveidojas materiāls, kas ir mīkstāks un plastiskāks nekā pats polimērs. Salīdzinot ar organiskajiem šķīdinātājiem, plastifikatoriem ir salīdzinoši augstas molmasas, tipiski virs 300 g/mol. Ar polimēra molekulām tie iedarbojas līdzīgi kā organisko šķīdinātāju molekulas, tomēr plastifikatori parasti tiek pievienoti ievērojamā daudzumā. Plastifikatoru augsto molmasu dēļ to difūzija polimērā istabas temperatūrā noris ļoti lēni, tādēļ to parasti veic paaugstinātā temperatūrā un/vai organiskā šķīdinātāja klātbūtnē, kuru pēc tam var iztvaicēt. Plastifikatora efekts tiek panākts, tiem nokļūstot starp polimēra molekulām un palielinot atstatumu starp tām, tādējādi

samazinot enerģiju, kas nepieciešama rotācijai ap C—C saitēm. Kā plastifikatori literatūrā pieminēti arī JŠ, kas ir nozīmīgi šī darba kontekstā [19].

Stiklošanās temperatūra. Stiklošanās pāreja ir parādība, kas novērojama lineāriem, amorfiem polimēriem. Tā notiek visai precīzi nosakāmā temperatūrā, materiālam mainot dabu no trauslas un stiklainas uz plastiskāku. Šīs pārejas laikā mainās daudzas materiāla fizikālās īpašības, tajā skaitā termālā izplešanās, siltumietilpība un elektriskās īpašības. Arī pašu stiklošanās temperatūru var ietekmēt vairāki faktori, piemēram, dažādu grupu esamība pie polimēra galvenās ķēdes, starpsaistīšanās, plastifikatoru klātbūtne [28].

1.4. Elektroķīmiskās impedances spektroskopija

Elektriskajās ķēdēs impedanci var uzskatīt par pretestību, kas rodas, šai ķēdei pieslēdzot maiņstrāvu. Impedance ir kompleksa attiecība starp strāvu un spriegumu. Vajadzība pēc impedances jēdziena rodas, jo maiņstrāvas ķēdēs papildus pretestībai ir vēl divi strāvas plūsmu kavējoši faktori — kapacitāte un induktivitāte, kurus sauc par reaktanci. Reaktance veido impedances imagināro daļu, savukārt pretestība — reālo. Tā kā impedance ir kompleks skaitlis, to var attēlot arī vektora veidā koordinātu plaknē, kur uz x ass atlikta reālā daļa, savukārt uz y ass — imaginārā [29].

EIS ievērojami atšķiras no citām elektroķīmiskajām metodēm, jo tajās mēra strāvas stiprumu, elektrisko lādiņu vai potenciālu kā laika funkciju, savukārt EIS parāda signālu kā frekvences funkciju pie konstanta sprieguma. Viena no EIS priekšrocībām, salīdzinot ar pārējām elektroķīmiskajām analīzes metodēm, ir lielais mērījumos iegūstamais informācijas apjoms, ko pēc tam var analizēt, jo katrā mērījumā iegūst datus pie dažādām frekvencēm. EIS izmanto vairākos pētījumu virzienos:

- Virsmu procesi: redoksreakcijas pie elektrodiem, adsorbcija un elektrosorbcija, homogēno reakciju kinētika šķīdumā.
- Ģeometriskie efekti: lineāra, sfēriska, cilindriskā masas pārvade, ierobežotu tilpumu elektrodi, šķīdumu pretestības noteikšana, porainie elektrodi.
- Pielietojumi strāvas avotos (baterijas, degšūnas, superkondensatori, membrānas), korozija, pārklājumi un krāsas, elektrokatalītiskās reakcijas, vadošie polimēri, bioloģiskās membrānas, sensori, pusvadītāji u.c. [30]

Elektriskās ķēdes var saturēt trīs dažādus pasīvos elementus: rezistorus, kondensatorus un induktorus. Caur kondensatoru nevar plūst līdzstrāva, bet tajā var uzkrāties lādiņš, kas turklāt ir atšķirīgs pie dažādiem potenciāliem. Fundamentālā sakarība starp lādiņu un spriegumu ir:

$$V = \frac{Q}{C} \quad (1.1)$$

kur Q — lādiņš kulonos, C ; C — kapacitāte, F.

Lādiņš ir saistīts ar ķēdē plūstošo strāvu:

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt \quad (1.2)$$

kur i — strāvas stiprums, A; t — laiks, s.

Ievietojot (1.2) vienādojumā (1.1), iegūst šādu integrālvienādojumu:

$$V(t) = \frac{1}{C} \int_0^t i(t) dt \quad (1.3)$$

Sērijveidā strāvas avotam pievienota rezistora un kondensatora kopējais potenciāls ir atsevišķo potenciālu summa:

$$E(t) = i(t)R + \frac{1}{C} \int_0^t i(t) dt \quad (1.4)$$

kur R — pretestība, Ω .

Šis vienādojums atrisināms, izmantojot Laplasa pārveidojumu. Tas tiek definēts kā:

$$L[f(t)] = F(s) = \bar{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (1.5)$$

Ar šī pārveidojuma palīdzību laika funkcija $f(t)$ tiek parametra s funkcijā, parametrs s šajā gadījumā ir frekvence. Attiecinot šo pārveidojumu uz vienādojumu (1.4), iegūst:

$$\bar{E}(s) = R \bar{i} + \frac{1}{Cs} \bar{i}(s) \quad (1.6)$$

Attiecību starp strāvu un potenciālu pretestības, kapacitātes un induktivitātes klātbūtnē var uzrakstīt vispārējā formā:

$$\hat{Z}(s) = \frac{L[E(t)]}{L[i(t)]} = \frac{\bar{E}(s)}{\bar{i}(s)} \quad (1.7)$$

kur $\hat{Z}(s)$ — operatīvā impedances, Ω .

Gadījumā, kad potenciāla maiņu raksturo funkcija $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$, no (1.6) izsaka \bar{i} , veic Laplasa pārveidojumu $L[\sin(\omega t)]$, to ievieto iegūtajā vienādojumā. Pēc pārveidojumiem iegūst impedances moduli:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}} \quad (1.8)$$

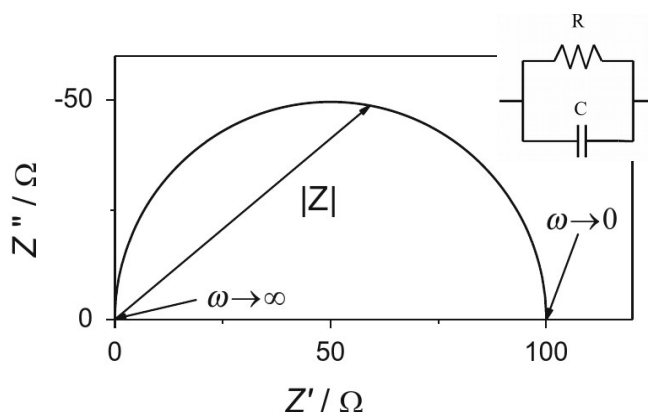
Tātad impedances modulis ir divu perpendikulāru vektoru, R un $1/\omega C$, summa [30,31].

Impedances grafiki. Impedances mērījumos iegūst skaitliskus rezultātus, parasti kā reālās Z' un imaginārās Z'' impedances vai moduļi $|Z|$ un fāzes leņķi φ kā funkcijas no frekvences. Bieži jau grafika vizuāla apskate vien ļauj identificēt ekvivalento elektrisko ķēdi. Tiek izdalīti divi fundamentālie impedances grafiku tipi:

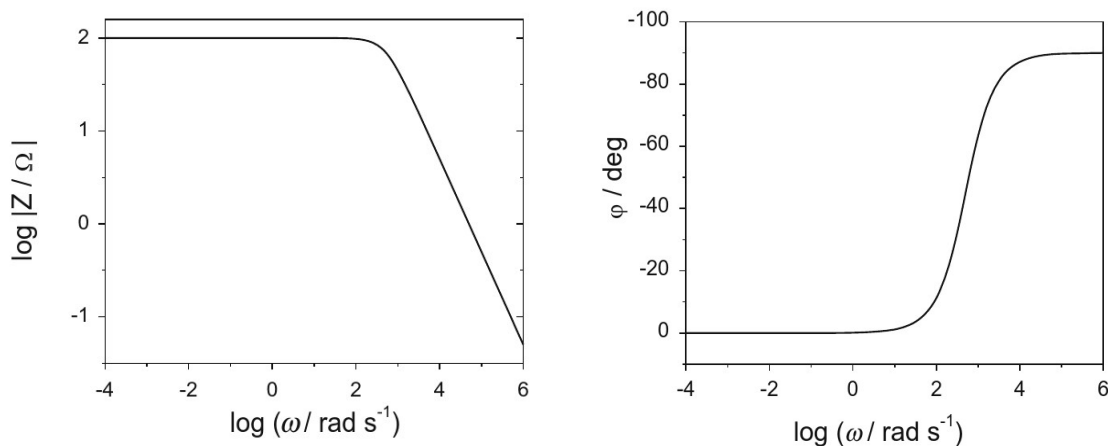
1. Nīkvista diagramma (1.7. att.), kurā atliek Z' vērtības (x ass) pret negatīvām Z'' vērtībām (y ass), jo impedances imaginārā daļa elektroķīmiskajās sistēmās parasti ir negatīva.

2. Bodē diagramma (1.8. att.), kurai ir divi tipi: a) $\log |Z|$ pret $\log f$ (frekvence); b) fāzes leņķis φ pret $\log f$.

Nīkvista diagrammu trūkums ir frekvenču informācijas neesamība, tomēr šīs diagrammas tiek bieži izmantotas, jo tās atvieglo modeļa noskaidrošanu. Bodē diagrammas turpretim satur visu vajadzīgo informāciju. Parasti gan izmantotās datu ieguves un apstrādes programmas spēj attēlot abus grafiku tipus [30].



1.7. att. Nīkvista diagrammas piemērs paralēlajam slēgumam [30]



1.8. att. Bodē diagrammas piemēri paralēlajam slēgumam [30]

1.7. att. parādītajam slēgumam sistēmas impedance ir:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (1.9)$$

$$|Z| = \frac{\sqrt{R^2 + (\omega R^2 C)^2}}{1 + (\omega RC)^2} \quad \varphi = \operatorname{atan}(-\omega RC) = -\operatorname{atan}(\omega RC) \quad (1.10)$$

Impedances diagrammā redzams pusaplis. Frekvencei tiecoties uz bezgalību, impedance tiecas uz nulli, jo kondensatora impedance līdzinās nullei. Frekvencei tuvinoties nullei, impedance kļūst vienāda ar R, jo līdzstrāva caur kondensatoru plūst nevar. Imaginārās daļas maksimums novērojams pie frekvences $\omega = 1/RC$, RC šeit tiek saukts par sistēmas laika konstanti [30].

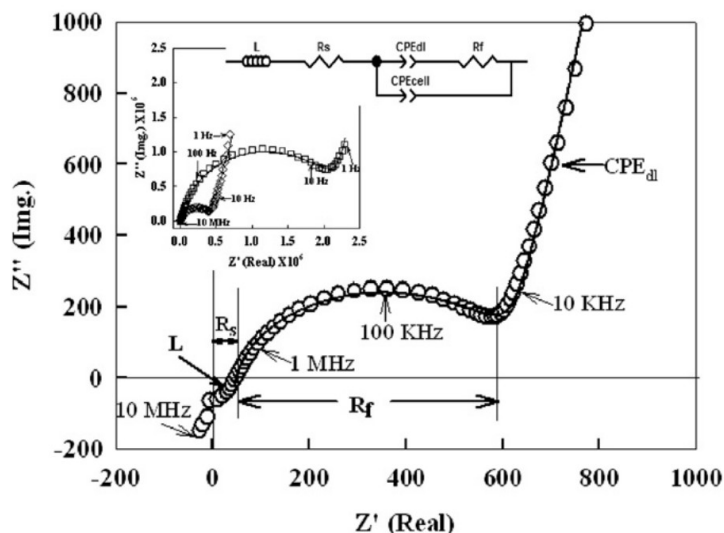
Bodē diagrammas gadījumā līknē ir divas lineāras daļas — zemu frekvenču gadījumā vienādojums (1.9) reducējas līdz $|Z|=R$, bet pie augstām frekvencēm reālā daļa samazinās līdz minimumam un $|Z|=1/\omega C$. Diagrammā ir viena lūzuma punkta frekvence, kad $R=1/\omega C$, šī frekvence atbilst sistēmas laika konstantei:

$$\omega = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC} \quad (1.11)$$

Reālās elektroķīmiskajās sistēmās aina ir sarežģītāka, jo sistēmai ekvivalentā elektriskā shēma nav zināma, tā jānosaka no eksperimentālajiem datiem. Parasti to dara, izmantojot specializētas programmas, no kurām kā vienu no populārākajām var minēt ZView. 1.9. attēlā parādīts piemērs ar polimēra membrānas impedances mērījumu [32]. Elektrolīta pretestība atrodama kā Z' vērtība vietā, kur pusapļa zemo frekvenču gals krusto x asi. Pēc tam membrānas vadītspēju var atrast sekojoši:

$$\sigma = \frac{l}{AR}$$

kur σ — vadītspēja, $S \cdot m^{-1}$; A — kontakta laukums, m^2 [33,34].



1.9. att. Nīkvista diagramma polimēra membrānai ar piemeklētu atbilstošu ekvivalento shēmu [32]

1.5. Termogravimetrija

Termogravimetrija (TG) ir analīzes metode, kas pēta sakarības starp parauga masu un tā

temperatūru. Metode izmantojama gan fizikālu, gan ķīmisku procesu pētīšanā. Eksperimenti TGA metodē parasti tiek izdarīti apstākļos, kad temperatūra tiek lineāri paaugstināta laikā vai arī uzturēta nemainīga (izotermiskais režīms), lai arī ir iespējamas sarežģītākas sildīšanas programmas. Gaistošus produktus, kuri izveidojas analīzes gaitā, sadaloties analītam, ir iespējams detektēt un identificēt (piemēram, ar IS spektrometrijas palīdzību), lai noskaidrotu masu izmaiņas mehānismu [35].

TG instrumenti un to darbības mehānisms. Tipiski instruments satur vairākas daļas: jutīgus svaru ar ieraksta funkciju; sildītāju ar vadības ierīci; citas perifērijas ierīces, piemēram, datu ierakstītāju. Tipiskās masas mērāmajiem paraugiem svārstās starp 1 un 100 mg, lai gan pie zemākām masām var rasties grūtības ar rezultātu atkārtojamību. Sildītāji TG iekārtās bieži ir paredzēti noteiktiem temperatūru apgabaliem. Sildīšanas ātrums tipiski svārstās no izotermiska režīma līdz 50 °C [35].

TG iekārtas sildītāja kamerā ir jānodrošina kontrolējama atmosfēra. Visbiežāk to dara ar slāpekļa vai gaisa palīdzību. Inertas atmosfēras nodrošināšana vienmēr var nebūt iespējama, jo kamera var nebūt hermētiski noslēdzama. Tomēr polimēru analīzes gadījumā tā parasti nav problēma, jo polimēri kopumā ir mazāk jutīgi pret oksidēšanos nekā citi ar TG analizēti materiāli [35].

Paraugi parasti tiek ievietoti mazos tīģelīšos, kuri izgatavoti no ķīmiski inertiem materiāliem, piemēram, no kvarca vai platīna. Zemāku temperatūru mērījumos var tikt izmantoti arī alumīnija tīģelīši. Svarīgi nodrošināt labu kontaktu starp plūsmas gāzi un paraugu, lai nepieļautu sadalīšanās produktu uzkrāšanos parauga tuvumā [35].

Parauga temperatūra parasti tiek mērīta ar termopāra palīdzību. Dažkārt parauga tīģelītis tiek novietots tieši uz temperatūras sensora, bet citos gadījumos sensors (termopāris) ir jānovieto pēc iespējas tuvāk paraugam, tajā pašā laikā netraucējot svaru darbību [35].

Modernās TG iekārtas datu saņemšanai un uzglabāšanai izmanto datorprogrammas. Ar to palīdzību uzreiz tiek attēlota parauga masa kā funkcija no laika vai temperatūras. Bieži tiek zīmēts arī $-dm/dt$, šādā gadījumā masas zuduma maksimumi parādās kā smailes [35].

1.6. Furjē pārveidojuma infrasarkanā spektrometrija (FTIR)

FTIR spektrometrija ir mērīšanas metode, kas ļauj ierakstīt infrasarkanos spektrus. Gandrīz visi mūsdienu IS spektrometri ir FTIR tipa instrumenti. Infrasarkanā gaisma tiek vadīta caur interferometru un tad caur paraugu. Iekārtas iekšpusē esošs kustīgs spogulis maina sadalījumu infrasarkanās gaismai, kas izkļūst caur interferometru. Signāls, kas tiek saukts par interferogrammu, tiek ierakstīts un reprezentē gaismas izvadi kā spoguļa pozīcijas funkciju. Datu apstrādes paņēmiens, kas tiek saukts par Furjē pārveidojumu, pārvērš šos

neapstrādātos datus vēlamajā rezultātā — parauga spektrā. FTIR ir vairākas priekšrocības, salīdzinot ar IS spektrometrijas metodēm. Viena no tām — informācija par visām frekvencēm tiek ievākta vienlaicīgi, tā ievērojami samazinot uzņemšanas laiku un arī trokšņu līmeni [36].

FTIR spektrometrija ir spēcīgs instruments savienojumu kvalitatīvajā analīzē, sevišķi funkcionālo grupu analīzē. Metodi var arī izmantot kā nedestruktīvu instrumentu polimēru kristāliskuma mērīšanai, jo strukturālās izmaiņas polimēra kristāliskajos reģionos rada izmaiņas IS spektrā. SPĒĒK membrānu gadījumā metode gan visbiežāk tiek izmantota, lai pierādītu veiksmīgu sulfogrupas ($-\text{SO}_3\text{H}$) pievienošanu [1].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Elektroķīmiskās impedances spektroskopija

Paraugi un piederumi

Analizējamās membrānas un JŠ (skat. 2.1. tabulā, JŠ skat. 2.1. att.), pincete, šķēres, alumīnija folija, caurumsitis ($d=10$ mm), mikrometrs CEJ ($d=0,005$ mm), bīdmērs INOX ($d=0,025$ mm).

Laboratorijas iekārtas

a) Impedances mēriekārta Hewlett-Packard 4274A (frekvenču diapoz. 100 Hz - 100 kHz, maiņsprieguma diapoz. 0,5V, precizitāte 0,1%, pārējie parametri atrodami [37]);

b) līdzstrāvas barošanas bloks LD 521 ($U_{maks.}=16V$, $I_{maks.}=5A$);

c) uz vietas konstruēta noslēdzama bipolārā mērījumu šūna ar nerūs. tērauda elektrodiem, regulējamu sildītāju un iespēju pievienot nesējgāzi (2.1. att.);

d) istabas temperatūrā šķidrā stāvoklī esošo JŠ analīzei izmantoja no teflona izgatavotu bipolāro šūnu ar diviem nerūs. tērauda elektrodiem (2.2. att.), mērījumiem paaugstinātā temperatūrā šūnu ievietoja ūdens sildītājā;

e) temperatūras nolasei izmantoja Eurotherm termometru/termoregulatoru ($d=0,5$ °C) ar K tipa termopāri (hromels (90%Ni+10%Cr)/alumels (95%Ni+2%Mn+2%Al+1%Si)) kā temperatūras sensoru.

Darba gaita

1) Membrānu analīze

Izmantojot caursīti, no membrānas izsita riņķveida paraugu un tam ar mikrometru izmērīja biezumu. Tādā pašā veidā izveidoja divus tādas pašas formas un izmēra alumīnija folijas gabalus. Paraugu ievietoja starp folijas ripiņām, kuras savukārt novietoja šūnā starp elektrodiem. Veica elektrovadītspējas mērījumus temperatūru intervālā 30 °C - 150 °C. Mērījumus veica šūnas sildīšanas stadijā. Sildīšanas ātrumu izvēlējās tādu, lai temperatūras maiņa atsevišķa mērījuma laikā nepārsniegtu 1 °C. Izvēlētais sildīšanas režīms turpmāk tika saglabāts vienāds visiem mērāmajiem paraugiem. Katram paraugam veica mērījumu sēriju gaisa atmosfērā, tad šūnu atdzesēja, tai pieslēdza slāpekļa plūsmu (~ 4 mL/s) un izdarīja atkārtotus mērījumus minētajā temperatūru intervālā. Iegūtos datus apstrādāja programmā OriginPro v8.0724.

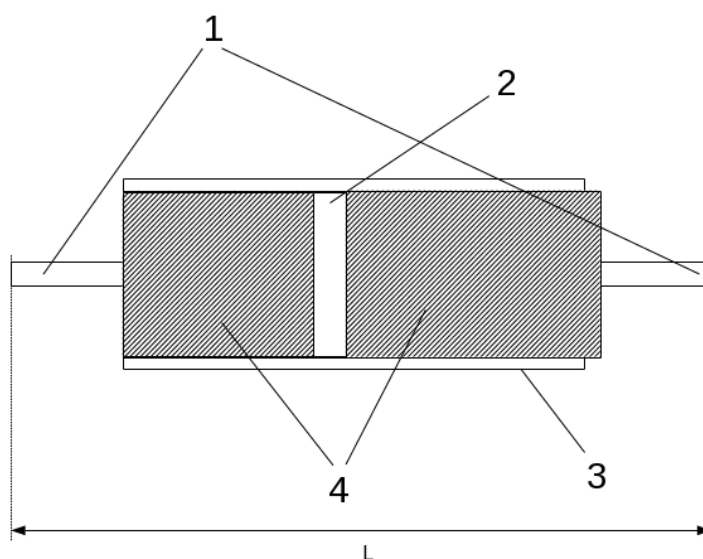
2) JŠ analīze

Ar bīdmēru nomērīja attālumu L (2.2. att.) starp tukšas teflona šūnas elektrodu pieslēgvietu galiem, kā arī elektroda diametru. No šūnas izņēma vienu no elektrodiem un šūnā

plānā slānītī ielēja JŠ. Ievietoja atpakaļ elektrodu un ar bīdmēru atkal nomērīja attālumu starp pieslēgvietu galiem. Iegūtos mērījumus pēc tam izmantoja elektrolīta šķērsriezuma laukuma un biezuma aprēķināšanai. Šūnu pieslēdza impedances mēriekārtai un veica mērījumu istabas temperatūrā un pēc tam apsildāmā kamerā 60 °C temperatūrā.



2.1. att. Impedances mērījumos membrānām izmantotā šūna: 1) pa kreisi (ārskats): 1 - dzesēšanas šķidruma pievads, 2 - plūsmas gāzes izvads, 3 - noslēdzošā skrūve, 4 - plūsmas gāzes pievads, 5 - elektrodu/sildītāja strāvas pievadi, 6 - termopāris; 2) pa labi (iekšskats): 1 - elektroda stiprinātājskrūve, 2 - elektroda piespiedējplāksnīte, 3 - sildītāja tinums, 4 - izolējoša materiāla (minerālvates) apvalks.



2.2. att. Teflona šūnas shēma: 1 - pievadi kabeļu pieslēgšanai, 2 - elektrolīts (JŠ), 3 - teflona apvalks, 4 - tērauda elektrodi.

2.2. Membrānu mehānisko īpašību noteikšana istabas temperatūrā

Paraugi un piederumi

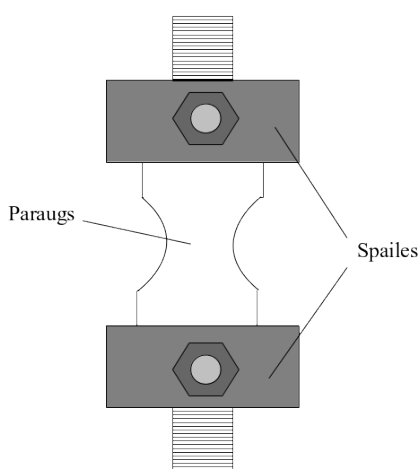
Analizējamās membrānas (skat ## att.); elektroniskais bīdmērs TESA, $d=0,005$ mm; mikrometrs Micromaster IP54 TESA, $d=0,0005$ mm; spiežamā veidne.

Laboratorijas iekārtas

Tinius Olsen H1K-S universālā raušanas iekārta ar vadību no datora (QmatXT programmatūra)

Darba gaita

Izmantojot veidni, izgriezta vajadzīgās formas paraugu, ar mikrometru nomērīja biezumu, ar bīdmēru – platumu šaurākajā vietā, un paraugu iestiprināja raušanas iekārtā (2.3. att.). Vadības programmā ievadīja vajadzīgos parametrus – raušanas ātrumu 1 mm/min (Junga moduļa (E) noteikšanai) vai 10 mm/min (nosakot tecēšanas spriegumu (σ_t) un atbilstošo deformāciju (ϵ_t)), biezumu un platumu milimetros, kā arī attālumu starp spailēm. Junga moduļa noteikšanai paraugu deformēja apmēram 5 sekundes, tad raušanu pārtrauca un spaiļes atgriezta sākotnējā pozīcijā. Pārējo parametru noteikšanai paraugu deformēja līdz sagrūšanai. Katrai membrānai veica vismaz 5 paraugus mērījumus. Iegūtos datus pēc tam apstrādāja programmā OriginPro v8.0724.



2.3. att. Parauga nostiprināšana raušanas iekārtā

2.3. Membrānu mehānisko īpašību noteikšana paaugstinātā temperatūrā (100... 200 °C)

Paraugi un piederumi

Elektroniskais bīdmērs TESA, $d=0,005$ mm; mikrometrs Micromaster IP54 TESA, $d=0,0005$ mm.

Laboratorijas iekārtas

- Raušanas iekārta:
 - stiepes deformāciju testēšanas stands ar vadāmu motoru un apsildāmu kameru;
 - autotransformators sildīšanas režīma uzturēšanai;
 - dators ar MS Excel programmu – VBA (Visual Basic) makrosu (skat. 2.1. att.);
 - PICO ADC-24 datu logeris eksperimentālo mērījumu nolasīšanai;
 - termopāris (K tipa), interfeiss temperatūras regulēšanai;
 - eksperimenta parametri:
 - raušanas ātrums 50 mm/min;
 - sildīšanas ātrums: 0,5 °C/min;
 - temperatūras gradienta kļūda: 0,5 °C/min;
 - temperatūras režīms: 100, 160 vai 200 °C;

Darba gaita

Lāpstiņveida paraugiem izmērīja biezumu un platumu, un tos ievietoja starp spailēm (izmērīja arī attālumu starp tām — l_0) speciālā termostatējamā stiepes testēšanas standā, kas darbināts ar motora palīdzību, augšējā spaile ir saslēgta spēka sensoru (Honeywell, ASV). Iekārtai pievienots pastiprinātājs, kas transformē pieliktā spēka lielumu elektriskos signālos; pieliktā spēka un deformācijas izmaiņas pie iestatītā ātruma un temperatūras reģistrētas ar datu nolasīšanas iekārtu (PICO ADC-24). Mērīšanas parametri iestatīti VBA logā programmā Excel. Pēc mērīšanas parametru iestādīšanas ieslēdza autotransformatoru un gaidīja, kamēr temperatūra sasniedz eksperimentā norādīto vērtību. Paraugu izturēja 5 minūtes pie dotās temperatūras un parādītās lietotnes logā nospieda pogu „Raut”. Pēc parauga saraušanas saglabāja iegūtos rezultātus un apstrādāja Microsoft Excel programmā.

2.3. TGA/FTIR analīze

Paraugi un piederumi

Pincete, skalpelis, šķēres, butāna gāzes deglis.

Laboratorijas iekārtas

1) TGA iekārta Perkin Elmer TGS-2 (platīna tūģelītis, $t_{maks.} = 800$ °C, slāpekļa plūsmas gāze, plūsmas ātrums 2,3 mL/s) ar vadības programmu, kas izveidota ar programmatūras LabView 2007 palīdzību;

2) elektrometrs Keithley 617 (sprieguma režīms, $d=0,005$ V);

3) barošanas bloks Agilent E3642A ($U_{maks.} = 8$ V, $I_{maks.} = 5$ A);

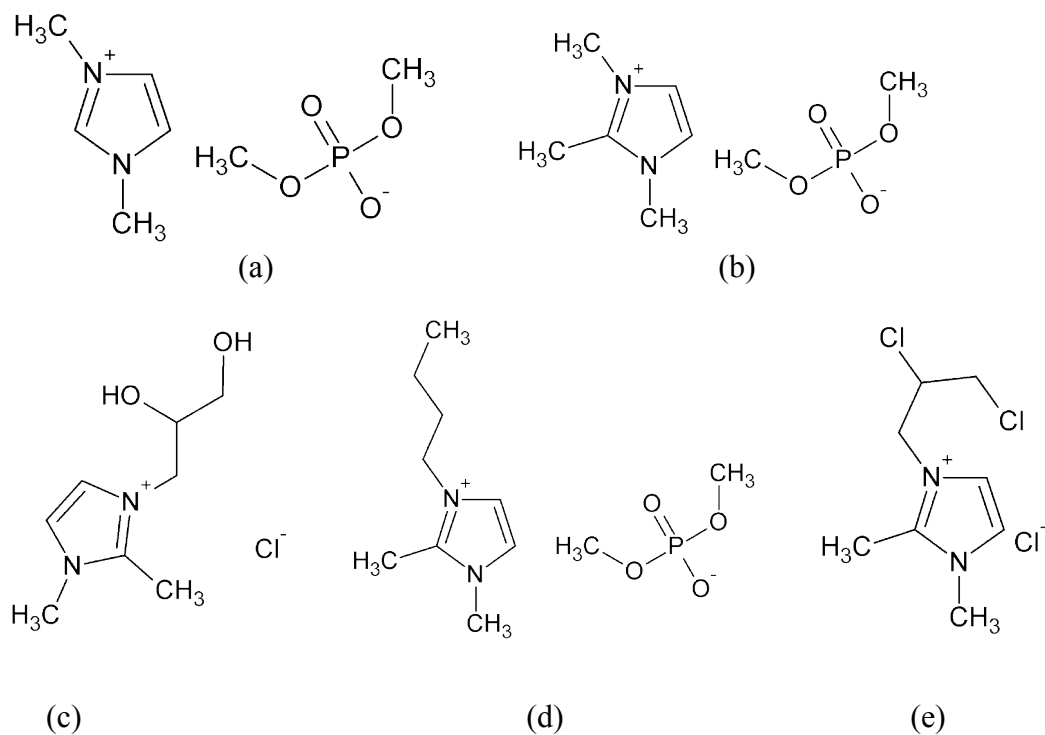
4) multimetrs Hewlet Packard 34401A ($d=0,0005$ mV);

5) sildītāja kontrolieris Perkin Elmer, svaru balansieris Perkin Elmer AR-2;

6) FTIR iekārta Bruker Alpha ar caurplūstošās gāzes analizēšanas piederumu (kas ar caurulītes palīdzību savienots ar TGA iekārta) un vadības/datu apstrādes programmatūru Opus 7.2.139.1294 (iestatītie parametri: diapoz. $800-4000$ cm^{-1} , izšķirtspēja 4 cm^{-1} , 16 skenēšanas reizes, spektra uzņemšanas intervāls 30 sek.).

Darba gaita

Izmantojot svaru balansieri, tukša kausiņa svaru iestatīja uz nulli. Paraugu membrānu gadījumā ar šķērēm sagrieza mazos gabaliņos un ar pinceti ievietoja kausiņā. JŠ gadījumā izmantoja vienreiz lietojamo plastikāta pipeti (istabas temperatūrā šķidrājiem JŠ) vai skalpeli. Ieslēdza slāpekļa gāzes plūsmu. LabView programmā ieregulēja vajadzīgos parametrus (karsēšanas ātrumu, izmantoja ātrumus no 5 līdz 40 deg/min; sākuma un beigu temperatūras) un sāka mērījumu. Uzreiz sāka arī FTIR mērījumus, iepriekš vadības programmā ievadot nepieciešamos parametrus, kā arī uzņemot fona spektru. Pēc eksperimenta beigšanas un iekārtas atdzesēšanas kausiņu ar parauga atliekām minūti izturēja butāna liesmā. Iegūtos datus saglabāja vajadzīgajā formātā un pēc tam apstrādāja programmā OriginPro v8.0724.



2.4. att. Darbā izmantoto JŠ struktūrformulas: (a) [MmIm][Me₂PO₄]; (b) [MmmIm][Me₂PO₄]; (c) [PmIm][Cl]; (d) [BmmIm][Me₂PO₄]; (e) [PcimIm][Cl]

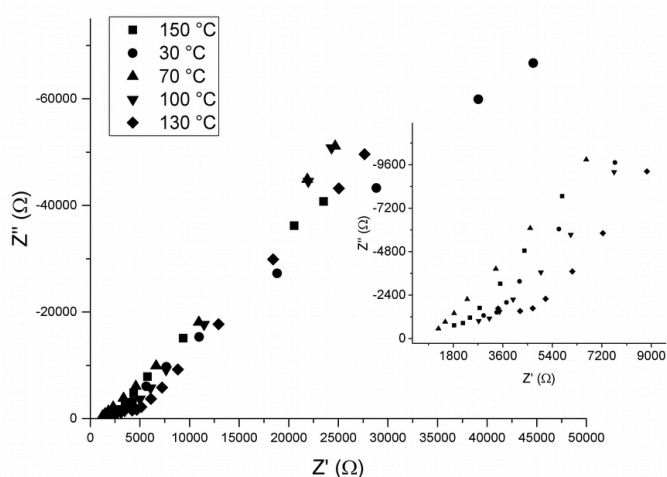
Darbā izmantotie JŠ un membrānas

Nr. p. k.	Membrāna	W _{JŠ} , %	Sintezēja	Izmantotās analīzes metodes
1	SPĒĒK	0	E. Sprūģis/E. Āboltiņa, M. Markus	Visas darbā izmantotās
2	SPĒĒK/[PMIm][Cl] 20%	20	M. Markus	EIS, FTIR/TGA
3	SPĒĒK/[PMIm][Cl] 30%	30		
4	SPĒĒK/[PMIm][Cl] 40%	40		
5	SPĒĒK/[PCIMIm][Cl] 20%	20		
6	SPĒĒK/[PCIMIm][Cl] 30%	30		
7	SPĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 20%	20		
8	SPĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 30%	30	E. Āboltiņa	
9	SPĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 40%	40	E. Āboltiņa/E. Sprūģis	
10	[PMIm][Cl]	100	M. Markus	
11	[PCIMIm][Cl]	100		
12	[MMIm][Me ₂ PO ₄]	100	E. Āboltiņa	
13	[MMMIm][Me ₂ PO ₄]	100		
14	SPĒĒK/[BMMIm][Me ₂ PO ₄] 15%	15	E. Sprūģis [1]	
15	SPĒĒK/[BMMIm][Me ₂ PO ₄] 25%	25		
16	SPĒĒK/[BMMIm][Me ₂ PO ₄] 40%	40		
17	SPĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 15%	15		
18	SPĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 25%	25		
19	SPĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 40%	40		
20	SPĒĒK/[MMIm][Me ₂ PO ₄] 15%	15		
21	SPĒĒK/[MMIm][Me ₂ PO ₄] 25%	25		
22	SPĒĒK/[MMIm][Me ₂ PO ₄] 40%	40		

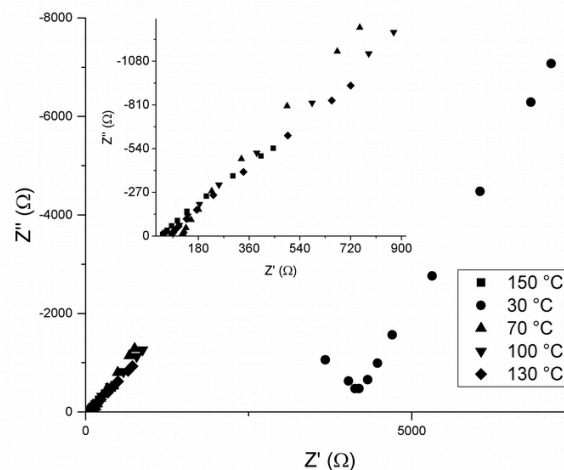
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. EIS rezultāti

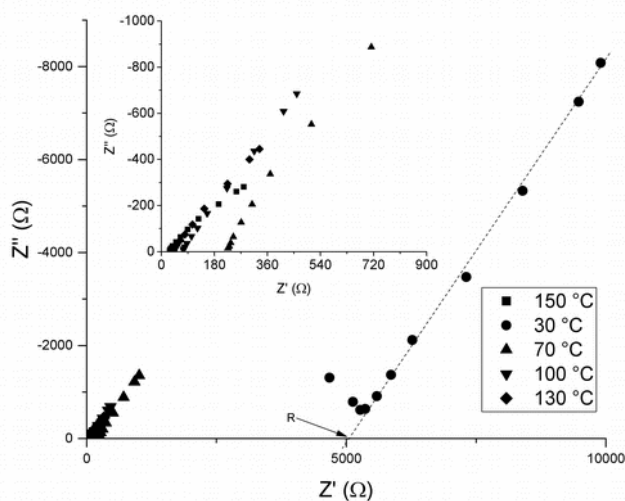
3.1. attēlā redzamas Nīkvista diagrammas attiecīgajam JŠ konkrētā parauga pirmajā sildīšanas/dzesēšanas cikla reizē. Tā kā bieži vien vairums datu punktu mēdz atrasties pie augstajām frekvencēm, t.i., x ass kreisajā pusē, grafikos vajadzības gadījumā ievietota apakšdiagramma ar uzskatāmāku mērogu.



(a)



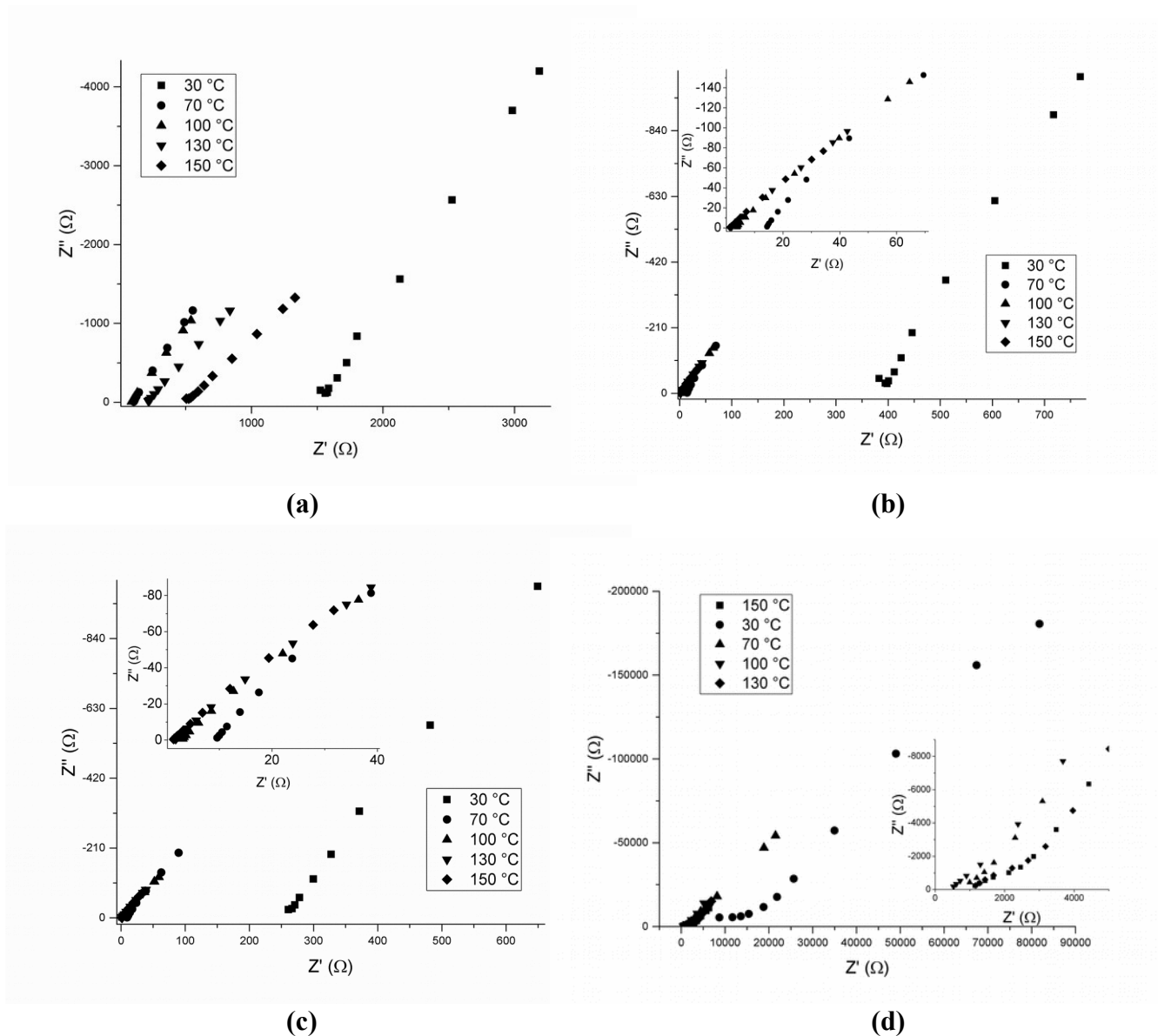
(b)



(c)

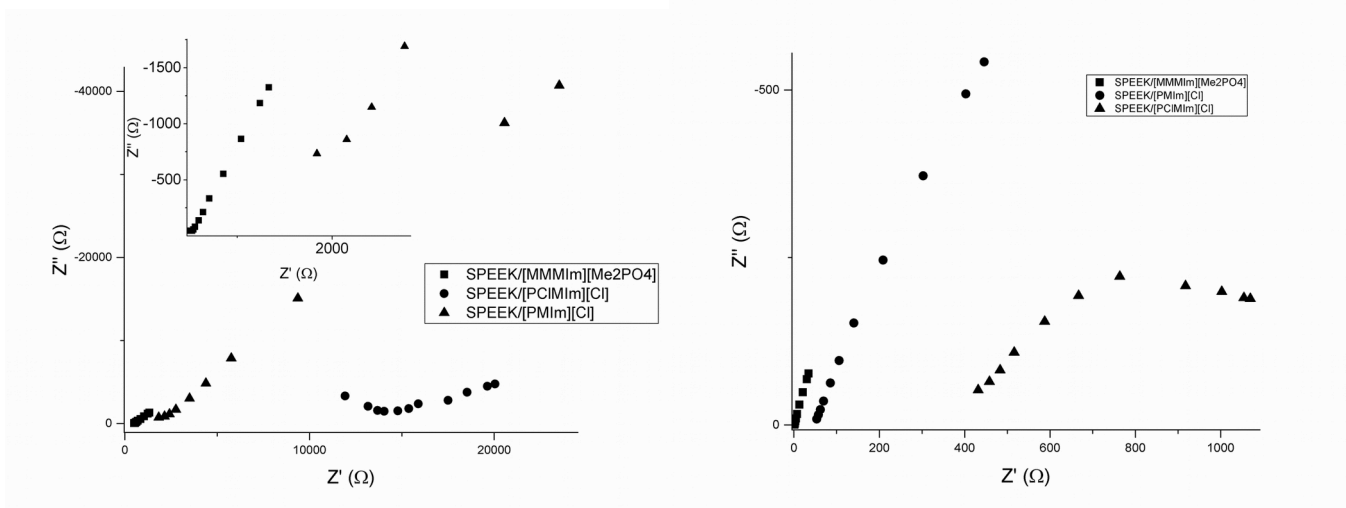
3.1. att. SPĒĒK/[PMIm][Cl] kompozītmembrānas Nīkvista diagramma (gaisā) ar 20% (a), 30% (b) un 40% (c) JŠ saturu; diagrammā (c) parādīts arī vadītspējas noteikšanā izmantotās pretestības R noteikšanas piemērs

Kopumā redzams, ka pie dažādām temperatūrām ar atšķirīgām JŠ koncentrācijām iegūto diagrammu forma ir līdzīga — vāji izteikts vai pat neesošs pusapļa nobeigums pie augstajām frekvencēm un lineāra rakstura izkārtojums pie zemajām. Salīdzinājumam apskatot 3.2. att. [MMMI_m][Me₂PO₄] kompozītmembrānas diagrammas, aina ir līdzīga, lai gan šoreiz vērojama otrā, lielākā pusapļa veidošanās, kas turklāt ir izteiktāka zemākās temperatūrās. SPĒĒK membrānas gadījumā raksturīgi ir tas, ka redzama izteiktāka mazā pusapļa veidošanās.



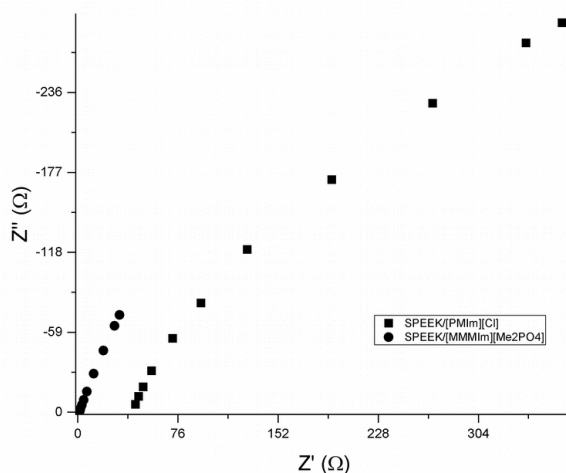
3.2. att. SPĒĒK membrānas (d) SPĒĒK/[MMMI_m][Me₂PO₄] kompozītmembrānas Nīkvista diagramma (gaisā) ar 20% (a), 30% (b) un 40% (c) JŠ saturu

Salīdzinot 3.3. att. redzamās Nīkvista diagrammas, vērojamas interesantas atšķirības starp dažādo JŠ kompozītiem. Šeit izceļas [PCIMIm][Cl], ko varētu skaidrot ar šī JŠ iespējamo termisko nestabilitāti [17].



(a)

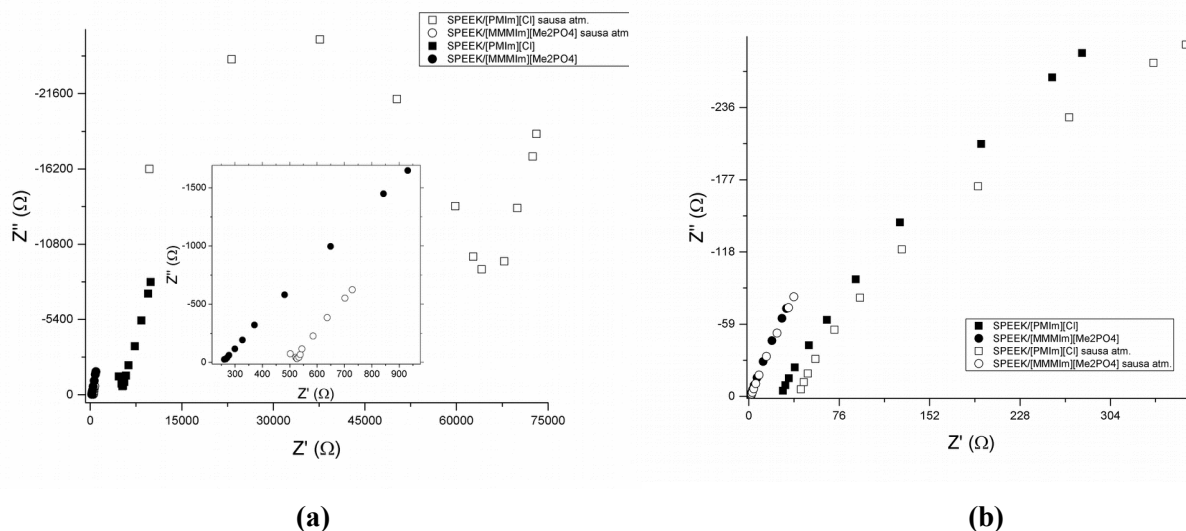
(b)



(c)

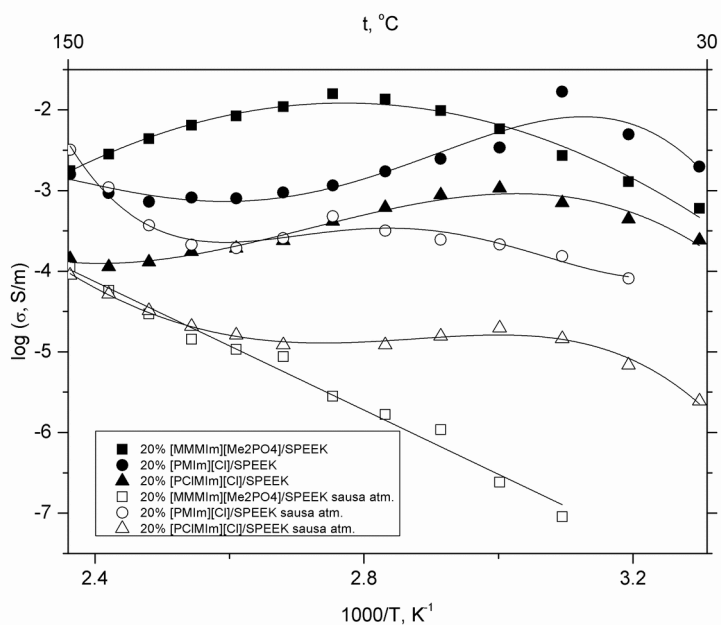
3.3. att. Kompozītmembrānu Nīkvista diagrammas (gaiss) 150 °C ar 20% (a), 30% (b) un 40% (c) JŠ saturu

3.4. attēlā redzami Nīkvista grafiku salīdzinājums pie zemākās un augstākās temperatūras, kurā izdarīti mērījumi, kā arī ūdens klātesamības ietekme, t.i., salīdzinājumam pielikti rezultāti eksperimentiem, kuru laikā tika mēģināts pēc iespējas samazināt ūdens klātbūtni, kā aprakstīts iepriekš. Kā redzams, 150 °C atšķirība starp gaisa un sauso eksperimentu vides rezultātiem ir maza, kas liecina, ka jau pirmā karsēšanas cikla laikā, sasniedzot maksimālo temperatūru, ievērojams daudzums ūdens membrānā saistīts vairs nebija.

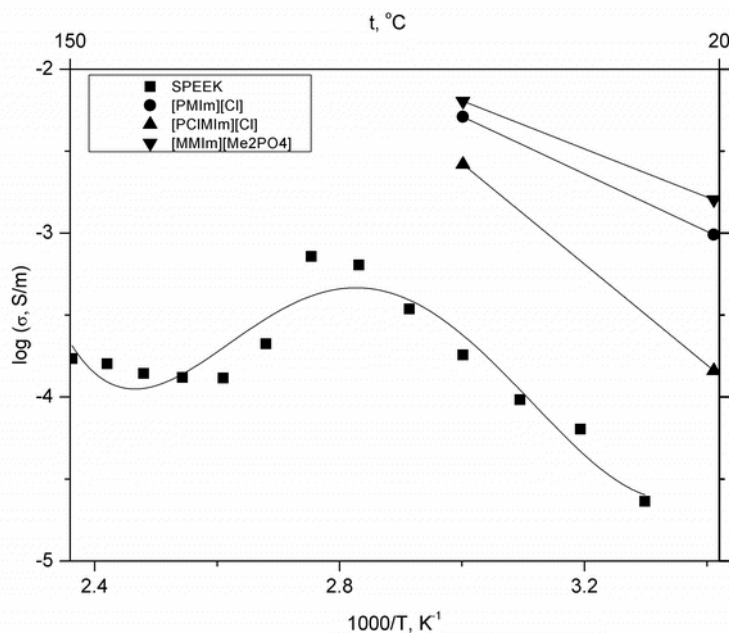


3.4. att. Kompozītmembrānu ar 40% JŠ saturu Nikvista grafiki 30 °C (a) un 150 °C (b)

Elektrovadītspējas īpašību uzskatāmai novērtēšanai iegūtās vērtības atliek Arēnīusa koordinātēs. Ideālā gadījumā, ja vadītspēja mainās tikai temperatūras ietekmē, konkrētā parauga iegūtajai datu punktu kopai vajadzētu veidot taisni. Kā redzams 3.5. attēlā, kompozītos ar 20% JŠ saturu tas nerealizējas. Izņēmums ir [MMMIm][Me₂PO₄] kompozīts sausā atmosfērā, kam par iemeslu varētu būt šī JŠ salīdzinoši augstais hidrofobiskums tā daudzo metilgrupu dēļ. Tomēr šī paša kompozīta mērījums gaisa atmosfērā rāda, ka membrāna satur ūdeni, un tas tiek zaudēts ievērojami lēnāk pārējo kompozītu gadījumos, jo elektrovadītspējas maksimums ir pie augstākas temperatūras. Vairākumam šo membrānu ir



3.5. att. Elektrovadītspējas atkarība no temperatūras Arēnīusa koordinātēs kompozītmembrānām ar 20% JŠ saturu

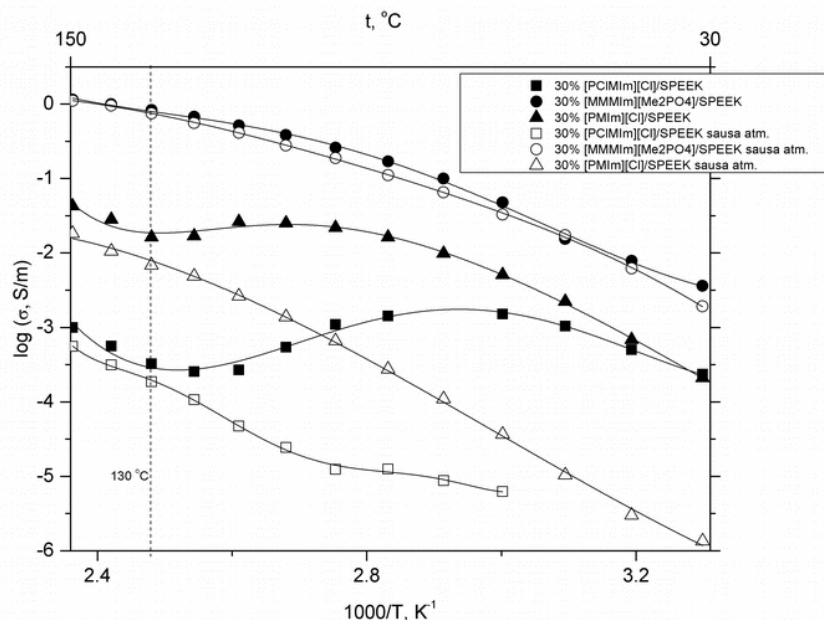


3.6. att. Elektrovadītspējas atkarība no temperatūras Arēniusa koordinātēs SPĒĒK membrānai un izmantotajiem JŠ gaisa atmosfērā

novērojama raksturīga "S" burta forma. Redzams arī, ka pie augstākajām temperatūrām attiecīgo membrānu gaisa un sausās atmosfēras līknes tiecas krustoties, kas nozīmē, ka šādās temperatūrās šiem kompozīti atgūst savu vadītspēju arī bez ūdens līdzdalības.

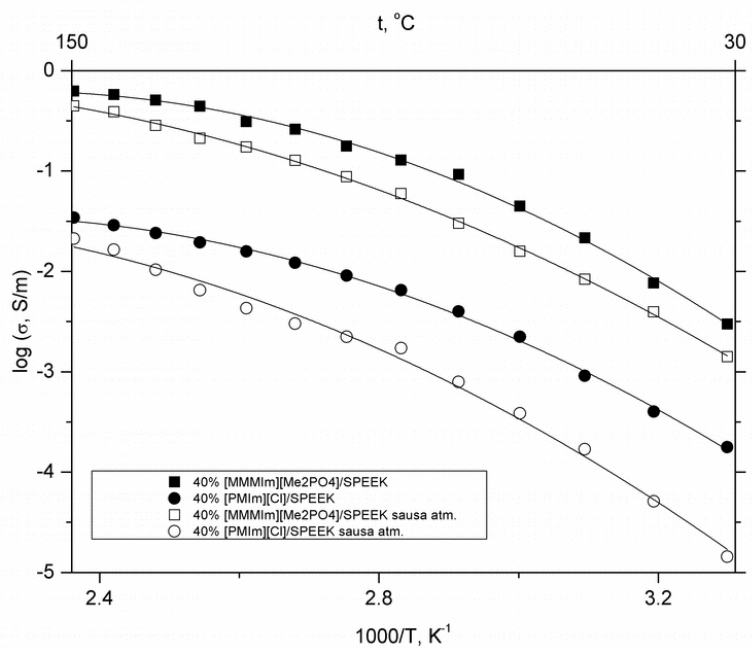
Raksturīgā forma redzama arī SPĒĒK membrānas gadījumā (3.6. att.). Tomēr šajā gadījumā vadītspēja pēc ūdens aiziešanas pieaug ievērojami lēnāk, kas liecina, ka membrānas vadītspēja ir lielākā mērā atkarīga no ūdens klātbūtnes [20]. Šī vadītspēja visai labi atbilst arī literatūrā atrodamai vērtībai $\sim 10^{-3}$ S/m 90 °C [2,4,22].

Kompozītu ar 30% JŠ saturu gadījumā (3.7. att.) vēl labāk pamanāmas dažas iepriekš pieminētās sakarības. Redzams, ka pie visai noteiktas temperatūras (130 °C) vadītspēja sausā un gaisa atmosfērā kļūst līdzīga, sevišķi [MMIm][Me₂PO₄] kompozīta gadījumā. Tomēr pat šī kompozīta vadītspējas dati neuzrāda tipisko Arēniusa uzvedību. Literatūrā [6,38] tiek minēts VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) vienādojums, kas labi apraksta tīru JŠ vadītspēju šādās koordinātās. [MMIm][Me₂PO₄] kompozīta līknei lielā mērā piemīt JŠ raksturīgā ieliektā forma. Tas varētu liecināt, ka šajā membrānā ar šādu JŠ koncentrāciju vadītspēju nosaka galvenokārt sastāvā esošais JŠ.



3.7. att. Elektrovadītspējas atkarība no temperatūras Arēniusa koordinātēs kompozītmembrānām ar 30% JŠ saturu

40% JŠ satura membrānās (3.8. att.) līkņu formu visos gadījumos nosaka JŠ, turklāt arī [PMIm][Cl] gadījumā, kurš 30% kompozītā uzrādīja ievērojamu vadītspējas kritumu, zaudējot ūdeni. Interesanti, ka [MMMIm][Me₂PO₄] kompozītam vadītspēja ir pat nedaudz samazinājusies, salīdzinot ar 30% kompozītu. [MMMIm][Me₂PO₄] kompozīts uzskatāms arī par labāko protonu vadītāju starp testētajām membrānām, vadītspējai sasniedzot apmēram 1 S/m, turklāt šo vadītspēju salīdzinoši maz ietekmē membrānā klātesošais ūdens.

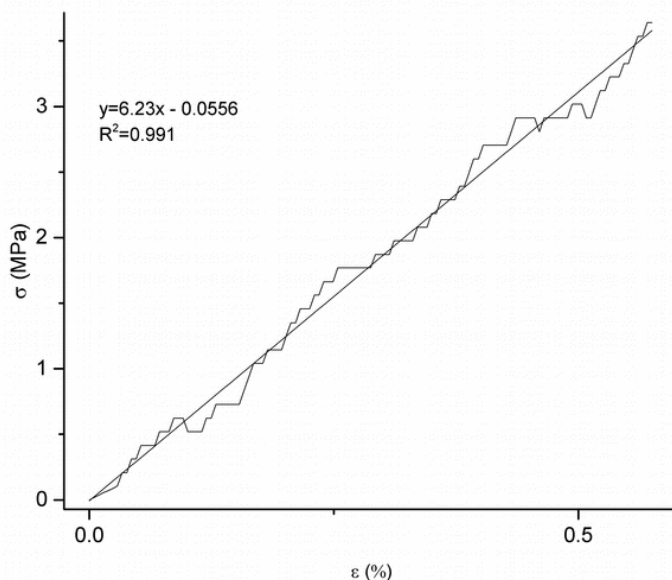


3.8. att. Elektrovadītspējas atkarība no temperatūras Arēnisa koordinātēs kompozītmembrānām ar 40% JŠ saturu

3.2. Mehāniskās īpašības

Attiecībā uz izmantošanu PEMD, no pētītajām mehāniskajām īpašībām kā svarīgākās minamas elastības modulis E un tecēšanas spriegums σ_t , tādēļ uz šiem lielumiem tiks vērsta galvenā uzmanība. Jāpiezīmē, ka mehānisko īpašību pētīšanā tika izmantotas nedaudz cita sastāva membrānas, kuras ir sintezētas agrāk. Tas ir tādēļ, ka šīs apakšnodaļas izveidei tika izmantoti eksperimentālie dati no iepriekš izstrādāta kursa darba, tos cenšoties pārskatāmāk sistematizēt un prezentēt. Tomēr membrānu savstarpējām atšķirībām nevajadzētu traucēt saskatīt galvenās sakarības, sevišķi kompozītu uzvedību paaugstinātā temperatūrā.

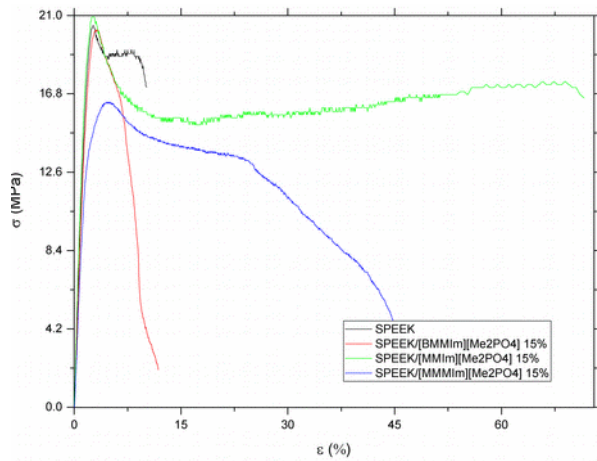
Tā kā elastības modulis pēc definīcijas ir sprieguma izmaiņas un relatīvās deformācijas attiecība, šo lielumu nosaka no taisnes slīpuma koeficienta raušanas līknei tās sākumā.



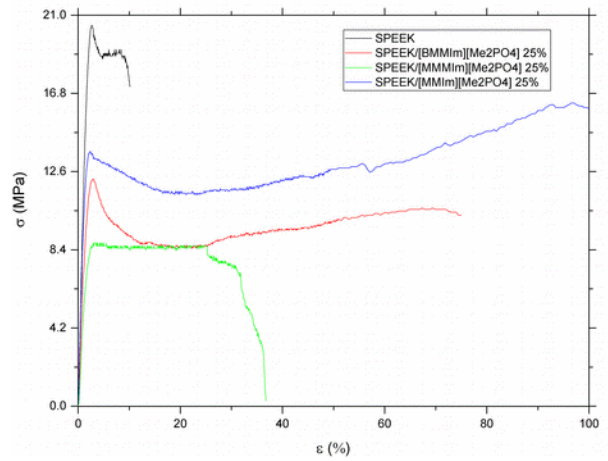
3.9. att. SPĒĒK/[BMMIm][Me₂PO₄] 25% kompozītmembrānas deformācijas līkne elastības koeficienta noteikšanai

Piemērs parādīts 3.9. attēlā. Svarīgi ir ievērot, lai iegūtajai datu kopai būtu linerāra daba, pretējā gadījumā nederīgie punkti jāatmet. Tā var notikt, ja paraugs starp iekārtas spīlēm pirms mērījuma uzsākšanas nav pareizi nospriegots.

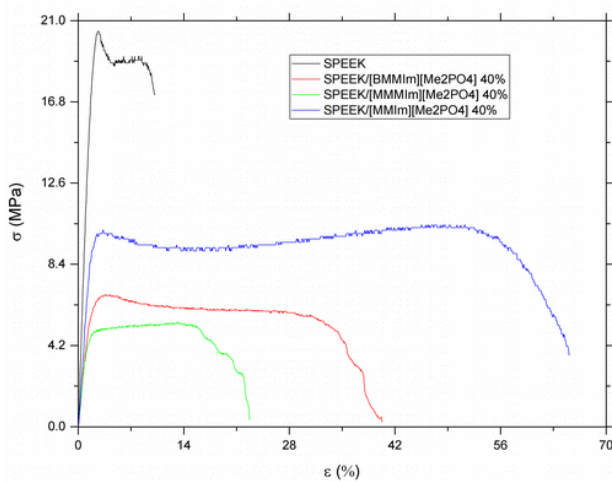
3.10. attēlā parādītas raušanas līknes kompozītiem un tīrai SPĒĒK membrānai. (a) grafikā redzams puskristāliskiem polimēriem raksturīgais "kakliņš" līknes sākumā un tam sekojošs sprieguma kāpums līdz trūkšanas pagarinājumam. Pielielinot JŠ saturu, šīs parādības pakāpeniski izzūd, ko uzskatāmi var novērot (d) grafikā. Tas skaidrojams ar JŠ plastificējošo efektu. Nevar nepamanīt arī lielo izkliedi trūkšanas pagarinājumos, kam par iemeslu varētu būt gan nehomogenitāte pašā membrānā, gan neprecizitātes paša parauga izgatavošanā.



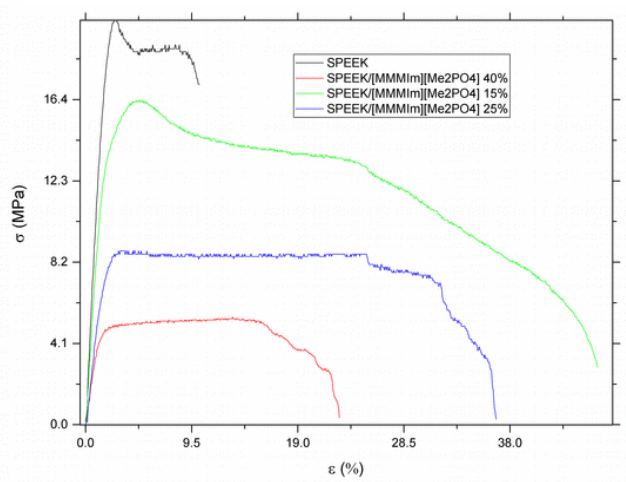
(a)



(b)



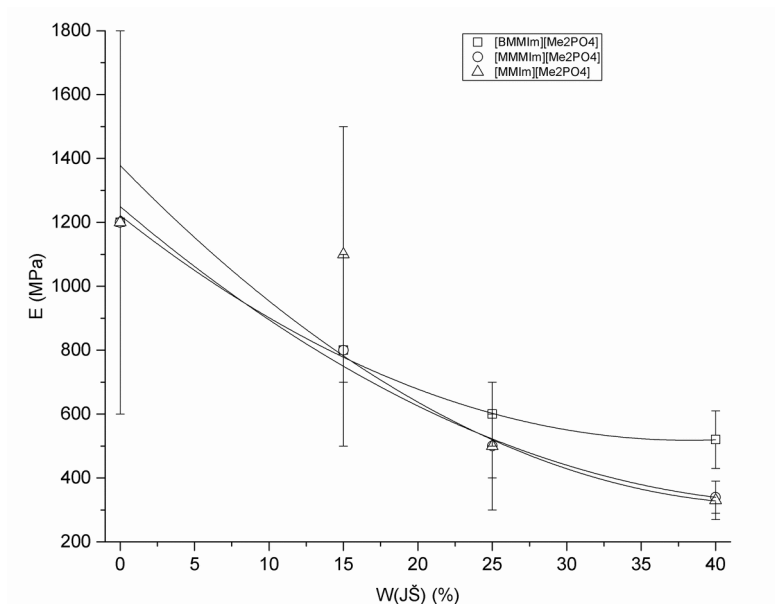
(c)



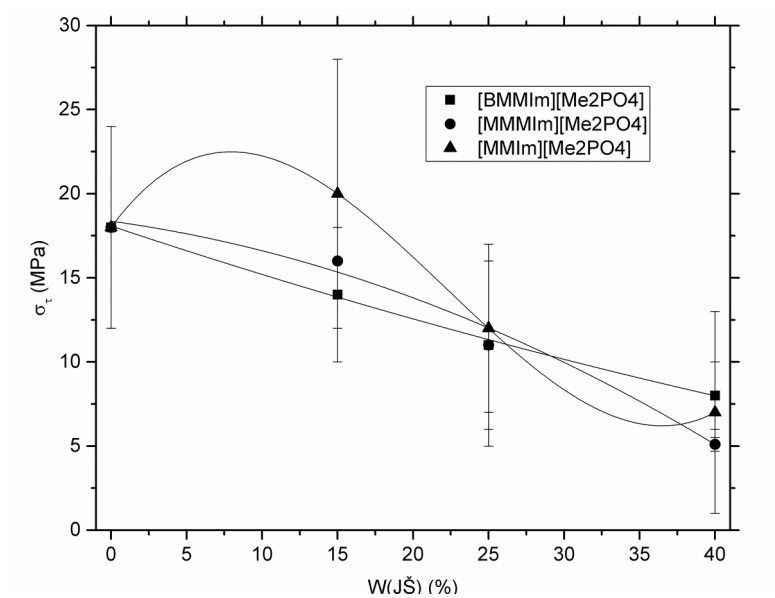
(d)

3.10. att. SPĒĒK un kompozītmembrānu raušanas līknes istabas temperatūrā: (a) 15% IL kompozītiem; (b) 25% IL kompozītiem; (c) 40% IL kompozītiem; (d) SPĒĒK/[MMMIm][Me2PO4] kompozīti

Galvenais, kas secināms no 3.11. attēla, ir ka, pieaugot JŠ saturam membrānās, to izturība pazeminās, lai gan šī sakarība nav lineāra. Nav ieraugāma arī izteikta JŠ struktūras ietekme uz elastības koeficientu. Līdzīgi var teikt arī par 3.12. attēlā redzamo tecēšanas spriegumu kā funkciju no JŠ satura membrānā. Tas nozīmē, ka, pieaugot JŠ saturam, membrāna, to nospriegojot, ātrāk sāk neatgriezeniski plastiski deformēties, kas var negatīvi ietekmēt šo membrānu potenciālo izmantošanu ierīcēs, kur membrānai jāatrodas zem spiediena, un šeit, protams, minamas arī degšūnas. Tomēr vispirms lietderīgi izpētīt mehānisko īpašību maiņu paaugstinātās temperatūrās, jo, kā iepriekšējā apakšnodaļā noskaidrots, šo membrānu vadītspēja zemās temperatūrās ir zema.

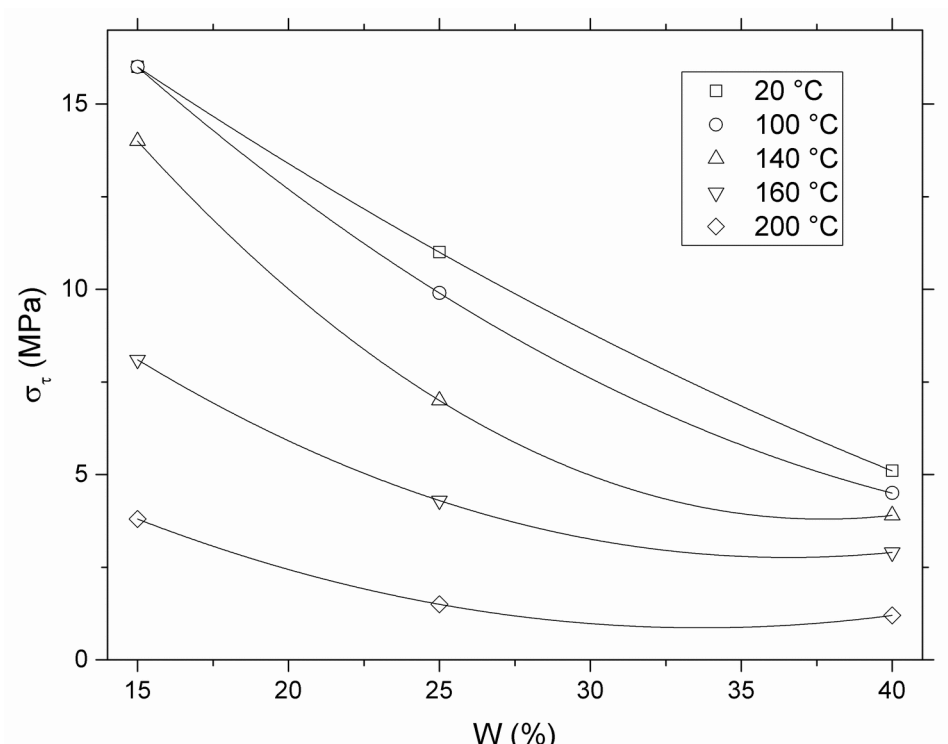


3.11. att. Elastības moduļa atkarība no JŠ masas daļas kompozītmembrānā



3.12. att. Tecēšanas sprieguma atkarība no JŠ masas daļas kompozītmembrānā

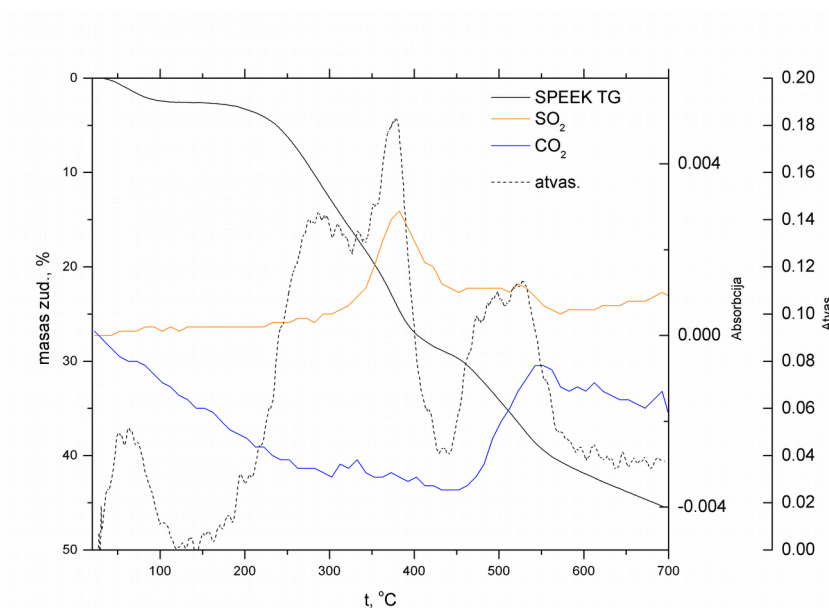
Paaugstinātai temperatūrai uz tecēšanas spriegumu (3.13. att.) ir salīdzinoši līdzīga ietekme kā JŠ satura paaugstināšanai. Sildot attiecīgo kompozītu, sprieguma vērtība samazinājās apmēram 4 reizes, neatkarīgi no JŠ satura membrānā. Savukārt JŠ satura palielināšana attiecīgajā kompozītā no 15% uz 40% izraisīja sprieguma vērtību samazināšanos apm. 3 reizes, neatkarīgi no temperatūras. Kopumā tecēšanas sprieguma vērtība, temperatūrai pieaugot no 20 °C līdz 200 °C un JŠ saturam pieaugot no 15% uz 40%, samazinājās 14 reizes, kas neizbēgami var ievērojami samazināt to jomu skaitu, kur šādas membrānas varētu atrast pielietojumu.



3.13. att. [MMIm][Me₂PO₄] kompozītmembrānu tecēšanas sprieguma atkarība no JŠ satura tajās

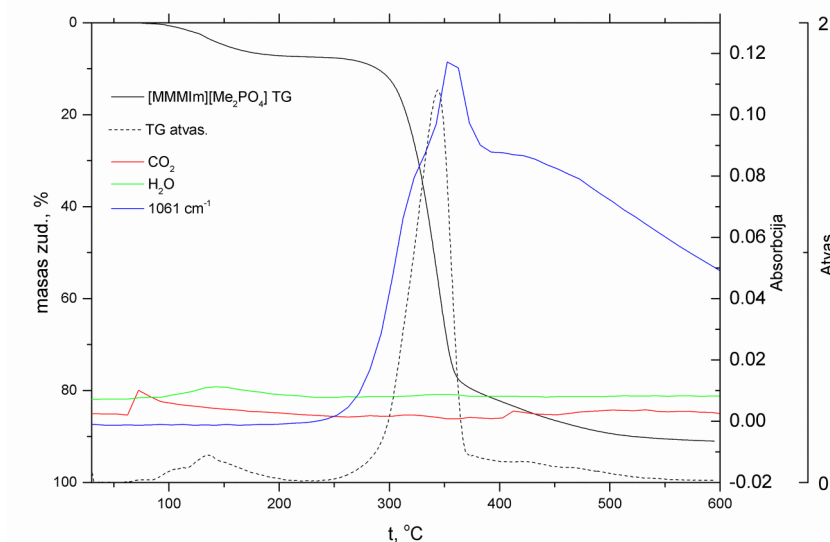
3.3. TG/FTIR analīze

Veicot vienlaicīgu TG un FTIR analīzi, rodas laba iespēja novērtēt gan laiku, kad izdalās konkrētie reakcijas produkti, gan arī to, vai kompozīta sadalīšanās notiek stadijas ir atšķirīgas nekā atsevišķiem šo kompozītu veidojošajiem materiāliem.



3.14. att. SPĒĒK membrānas termogramma: masas zudums, kā arī CO₂ un SO₂ relatīvā koncentrācija atkarībā no temperatūras

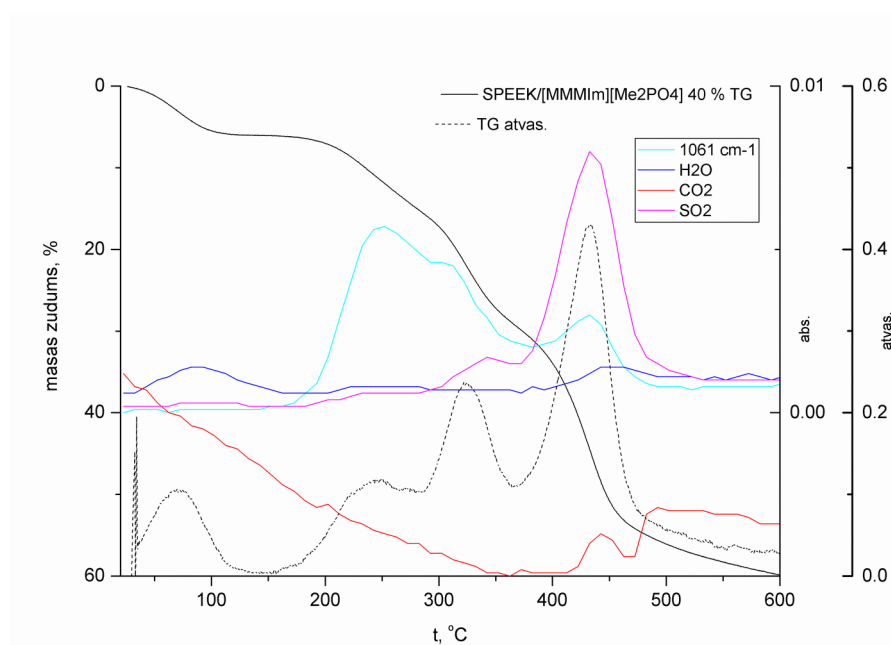
3.14. att. redzamajā termogrammā labi izšķirami 3 galvenie posmi: pirmajā līdz apmēram 200 °C notiek tikai žūšana — ūdens aizvadīšana. Nākamais posms, kurā rodas lielākie masas zudumi, vismaz daļēji skaidrojams ar membrānas sulfongrupas atdalīšanos, jo izdalās sēra dioksīds, kura koncentrācijas maksimums labi sakrīt ar atvasinātās TG līknes 3. smailli. Pēdējā stadijā pēc apmēram 450 °C notiek oglekļa skeleta izdalīšanās, ko pavada CO₂ izdalīšanās.



3.15. att. [MMMI]m[Me₂PO₄]n JŠ termogramma: masas zudums, un CO₂ un H₂O relatīvā koncentrācija atkarībā no temperatūras

3.15. att. redzamā JŠ termogramma ir visai vienkārša. Līdz 200 °C notiek žūšana, kas redzams pēc zaļās ūdens koncentrācijas līnijas un arī atbilstošā atvasinājuma pacēluma. Otrajā stadijā notiek strauja JŠ sadalīšanās, kur izdalās pagaidām vēl neidentificēts produkts(-i), kura intensīvākā smaile IS spektrā atrodama pie 1061 cm⁻¹.

Kā redzams 3.16. att., arī kompozītmembrāna līdz 200 °C ir stabila. Var pamanīt, ka kompozīta gadījumā SO₂ izdalīšana notiek apmēram 50 °C augstākā temperatūrā, savukārt neidentificētais savienojums no kompozītmembrānas sāk izdalīties jau pie 200 °C, t.i., gandrīz 100 grādu zemāk nekā tīra JŠ gadījumā. Šeit varētu domāt par kādu membrānas komponenta katalizētu JŠ sabrukšanu.



3.16. att. SPĒĒK/[MMMIIm][Me₂PO₄] 40% kompozītmembrānas termogramma: masas zudums, un CO₂, H₂O un SO₂ relatīvā koncentrācija atkarībā no temperatūras, sildīšanas ātrums 20 deg/sek.

SECINĀJUMI

1. Gan paaugstināta temperatūra, gan JŠ saturs pieaugums kompozītmembrānā izraisa tās mehānisko īpašību pasliktināšanos, bet nav skaidri redzamas sakarības starp mehānisko īpašību izmaiņu un izmantoto JŠ ķīmisko uzbūvi.

2. Palielinot JŠ saturu kompozītmembrānā, samazinās membrānā esošā ūdens ietekme uz membrānas elektrovadītspēju.

3. [MMMIm][Me₂PO₄] saturošās membrānas JŠ uzrādīja augstāko un arī stabilāko elektrovadītspēju (0,6 S/m pie 150 °C) vidējā temperatūru apgabalā (100 °C – 200 °C).

4. Arī gadījumos, kad ūdens ieguldījums kompozītmembrānu elektrovadītspējā bija liels, pēc membrānas izžūšanas vadītspēja turpināja pieaugt līdz ar temperatūru, un tās vērtība atbilst iepriekš izžāvētas membrānas elektrovadītspējai.

5. JŠ saturs lielās ietekmes uz mehāniskajām īpašībām dēļ vajadzētu meklēt iespēju samazināt JŠ saturu kompozītos, vienlaikus saglabājot augsto vadītspējas līmeni.

LITERATŪRA

1. Rangasamy, V. S.; Thayumanasundaram, S.; Seo, J. W.; Locquet, J.-P. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *138*, 693–699.
2. Wang, R.; Wu, X.; Yan, X.; He, G.; Hu, Z. *J. Membr. Sci.* **2015**, *479*, 46–54.
3. Inan, T. Y.; Doğan, H.; Unveren, E. E.; Eker, E. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 12038–12053.
4. Xing, P.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D.; Mikhailenko, S. D.; Wang, K.; Kaliaguine, S. *J. Membr. Sci.* **2004**, *229*, 95–106.
5. E. Sprūģis. SPĒĒK kompozītu ar alkilimidazolijs dimetilfosfātu jonu šķidrums sintēze un to mehānisko īpašību noteikšana, Latvijas Universitāte: Rīga, 2014.
6. Pitawala, J.; Scheers, J.; Jacobsson, P.; Matic, A. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8172–8179.
7. Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.
8. Larriba, M.; Navarro, P.; Beigbeder, J.-B.; García, J.; Rodríguez, F. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *82*, 58–75.
9. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
10. Egorova, K. S.; Ananikov, V. P. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 336–360.
11. Domańska, U. *Thermochim. Acta* **2006**, *448*, 19–30.
12. He, Z.; Zhao, Z.; Zhang, X.; Feng, H. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *298*, 83–91.
13. Ge, R.; Hardacre, C.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1819–1823.
14. Dai, Y.; Qu, Y.; Wang, S.; Wang, J. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1055*, 33–41.
15. Chaurasia, S. K.; Singh, R. K.; Chandra, S. *Solid State Ion.* **2011**, *183*, 32–39.
16. Verevkin, S. P.; Zaitsau, D. H.; Emel'yanenko, V. N.; Ralys, R. V.; Yermalayeu, A. V.; Schick, C. *Thermochim. Acta* **2013**, *562*, 84–95.
17. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2001**, *3*, 156–164.
18. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. *Thermochim. Acta* **2000**, *357–358*, 97–102.
19. E. Sprūģis. Poli(ēterēterketona)-alkilimidazolijs jonu šķidrums kompozīto membrānu mehānisko īpašību pētīšana. Kurša darbs, Latvijas Universitāte: Rīga, 2015.
20. Doan, J.; Kingston, E.; Kendrick, I.; Anderson, K.; Dimakis, N.; Knauth, P.; Di Vona, M. L.; Smotkin, E. S. *Polymer* **2014**, *55*, 4671–4676.
21. Zhao, C.; Li, X.; Wang, Z.; Dou, Z.; Zhong, S.; Na, H. *J. Membr. Sci.* **2006**, *280*, 643–650.
22. Tong, J. Y.; Guo, Q.; Wang, X. X. *Express Polym. Lett.* **2009**, *3*, 821–831.
23. Kozawa, Y.; Suzuki, S.; Miyayama, M.; Okumiya, T.; Traversa, E. *Solid State Ion.* **2010**, *181*, 348–353.
24. Jarumaneeroj, C.; Tashiro, K.; Chirachanchai, S. *J. Power Sources* **2014**, *249*, 185–192.
25. Zhang, H.; Wu, W.; Wang, J.; Zhang, T.; Shi, B.; Liu, J.; Cao, S. *J. Membr. Sci.* **2015**, *476*, 136–147.
26. Peighambari, S. J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 9349–9384.
27. Kalniņš, M. *Polimēru fizikālā ķīmija*; Zvaigzne: Rīga, 1988.
28. John W. Nicholson. *The Chemistry of Polymers*; Royal Society of Chemistry, 1997.
29. What is impedance? - Definition from WhatIs.com <http://whatis.techtarget.com/definition/impedance> (accessed May 29, 2015).
30. Lasia, A. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*; Springer, 2014.
31. Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2011; Vol. 48.
32. Paul, D. K.; Fraser, A.; Karan, K. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 774–777.

33. Sivaraman, P.; Rath, S. K.; Hande, V. R.; Thakur, A. P.; Patri, M.; Samui, A. B. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 1057–1064.
34. Jothi, P. R.; Dharmalingam, S. *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 389–396.
35. Price, D. M.; Hourston, D. J.; Dumont, F. *Encycl. Anal. Chem.* **2000**.
36. White, R. *Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy and its Applications*; CRC Press, 1989.
37. Hewlett Packard / Agilent 4274A and 4275A Multi-Frequency LCR Meters, Refurbished HP Agilent Hewlett Packard - Used Test Equipment at Test Equipment Depot <http://www.testequipmentdepot.com/usedequipment/hewlettpackard/impedanceanalyzers/hp4274aandhp4275a.htm> (accessed May 3, 2015).
38. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103–6110.

PIELIKUMI

1. pielikums

Analizēto membrānu un JŠ vadītspēju apkopojums

Paraugs	w _{JŠ} , %	t, °C	σ _{gaiss} , S/m	σ _{sausa atm.} , S/m	
SPĒĒK/[PMIm][Cl]	20	30	2,0E-03	8,2E-05	
		40	5,0E-03	1,5E-04	
		50	1,7E-02	2,1E-04	
		60	3,4E-03	2,5E-04	
		70	2,5E-03	3,2E-04	
		80	1,7E-03	4,8E-04	
		90	1,2E-03	2,6E-04	
		100	9,5E-04	1,9E-04	
		110	8,0E-04	2,1E-04	
		120	8,2E-04	3,7E-04	
		130	7,3E-04	1,1E-03	
		140	9,3E-04	3,2E-03	
	150	1,6E-03			
	30	30	30	2,1E-04	1,4E-06
			40	6,8E-04	3,0E-06
			50	2,2E-03	1,0E-05
			60	5,1E-03	3,7E-05
			70	9,8E-03	1,1E-04
			80	1,6E-02	2,8E-04
			90	2,2E-02	6,6E-04
			100	2,5E-02	1,4E-03
			110	2,6E-02	2,6E-03
			120	1,7E-02	4,9E-03
			130	1,6E-02	6,8E-03
			140	2,8E-02	1,1E-02
	150	4,3E-02	1,8E-02		
	40	40	30	1,8E-04	1,4E-05
			40	4,0E-04	5,1E-05
			50	9,1E-04	1,7E-04
			60	2,2E-03	3,8E-04
			70	4,0E-03	7,9E-04
			80	6,5E-03	1,7E-03
			90	9,1E-03	2,2E-03
			100	1,2E-02	3,0E-03
			110	1,6E-02	4,3E-03
			120	1,9E-02	6,5E-03
130			2,4E-02	1,0E-02	
140			2,9E-02	1,6E-02	
150	3,4E-02	2,1E-02			

Paraugs	w _{JŠ} , %	t, °C	σ _{gaisšs} , S/m	σ _{sausa atm.} , S/m	
SPĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄]	20	30	3,9E-04	--	
		40	8,3E-04	--	
		50	1,8E-03	9,0E-08	
		60	4,0E-03	2,4E-07	
		70	6,4E-03	1,1E-06	
		80	8,8E-03	1,7E-06	
		90	8,8E-03	2,8E-06	
		100	7,1E-03	8,7E-06	
		110	5,7E-03	1,1E-05	
		120	4,2E-03	1,4E-05	
		130	2,8E-03	2,9E-05	
		140	1,9E-03	5,8E-05	
		150	1,2E-03	1,1E-04	
		30	30	3,6E-03	1,9E-03
			40	7,8E-03	6,2E-03
	50		1,5E-02	1,7E-02	
	60		4,8E-02	3,3E-02	
	70		1,0E-01	6,5E-02	
	80		1,7E-01	1,1E-01	
	90		2,6E-01	1,9E-01	
	100		3,8E-01	2,8E-01	
	110		5,1E-01	4,1E-01	
	120		6,7E-01	5,6E-01	
	130		8,3E-01	7,5E-01	
	140		1,0E+00	9,5E-01	
	40	30	3,0E-03	1,4E-03	
		40	7,6E-03	3,9E-03	
		50	2,2E-02	8,4E-03	
		60	4,5E-02	1,6E-02	
		70	9,2E-02	3,0E-02	
		80	1,3E-01	5,9E-02	
		90	1,8E-01	8,8E-02	
		100	2,6E-01	1,3E-01	
		110	3,1E-01	1,7E-01	
		120	4,4E-01	2,1E-01	
		130	5,1E-01	2,8E-01	
		140	5,8E-01	3,9E-01	
	150	6,3E-01	4,4E-01		

Paraugs	w _{JS} , %	t, °C	σ _{gaiss} , S/m	σ _{sausa atm.} , S/m
SPĒĒK/[PCIMIm][Cl]	20	30	2,4E-04	2,4E-06
		40	4,4E-04	6,9E-06
		50	7,1E-04	1,5E-05
		60	1,1E-03	2,0E-05
		70	8,8E-04	1,6E-05
		80	6,1E-04	1,2E-05
		90	4,2E-04	--
		100	2,4E-04	1,2E-05
		110	1,9E-04	1,6E-05
		120	1,8E-04	2,1E-05
		130	1,3E-04	3,2E-05
		140	1,1E-04	5,2E-05
		150	1,4E-04	8,9E-05
		30	30	2,3E-04
	40		5,0E-04	--
	50		1,0E-03	--
	60		1,5E-03	6,2E-06
	70		-	8,7E-06
	80		1,4E-03	1,3E-05
	90		1,1E-03	1,2E-05
	100		5,4E-04	2,4E-05
	110		2,7E-04	4,7E-05
	120		2,6E-04	1,1E-04
	130		3,2E-04	1,9E-04
	140		5,6E-04	3,1E-04
	150	1,0E-03	5,6E-04	

Paraugs	t, °C	σ _{gaiss} , S/m
SPĒĒK	30	2,3E-05
	40	6,4E-05
	50	9,6E-05
	60	1,8E-04
	70	3,4E-04
	80	6,4E-04
	90	7,2E-04
	100	2,1E-04
	110	1,3E-04
	120	1,3E-04
	130	1,4E-04
	140	1,6E-04
	150	1,7E-04
	[MMIm][Me ₂ PO ₄]	20
	60	6,4E-03
[PCIMIm][Cl]	20	1,5E-04
	60	2,6E-03
[PMIm][Cl]	20	9,8E-04
	60	5,1E-03

Mehānisko īpašību istabas temperatūras analīzes rezultāti

Nr.p.k.	Paraugs	E, MPa	σ_p MPa	ϵ_p %	σ_s MPa	ϵ_s %
1	SPĒĒĒK	1200±600	18±6	2,2±0,7	15±9	9±7
2	SPĒĒĒK/[BMMIm][Me ₂ PO ₄] 25%	600±100	11±6	2±6	11±10	40±300
3	SPĒĒĒK/[BMMIm][Me ₂ PO ₄] 40%	520±90	8±2	5±2	7±2	50±40
4	SPĒĒĒK/[BMMIm][Me ₂ PO ₄] 15%	800±300	14±4	3±2	12±6	12±13
5	SPĒĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 40%	340±50	5,1±0,4	2,7±0,8	5,6±0,8	28±14
6	SPĒĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 15%	800±300	16±4	4±2	15±7	50±80
7	SPĒĒĒK/[MMMIm][Me ₂ PO ₄] 25%	500±200	11±5	2,8±0,7	10±3	30±10
8	SPĒĒĒK/[MMIm][Me ₂ PO ₄] 40%	330±60	7±6	3±1	8±5	30±60
9	SPĒĒĒK/[MMIm][Me ₂ PO ₄] 25%	500±100	12±5	3±1	14±9	80±100
10	SPĒĒĒK/[MMIm][Me ₂ PO ₄] 15%	1100±400	20±8	2,7±0,7	19±8	75±14

Maģistra darbs „Poli(ēterēterketona)-alkilimidazolija jonu šķidrumu kompozīto membrānu mehānisko īpašību un elektrovadītspējas pētīšana” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē un Gēteborgas Universitātes Zinātņu fakultātes Fizikas katedrā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs docents Dr. chem. Guntars Vaivars: _____

(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents vadošais pētnieks Gunārs Bajārs: _____

(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)