

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**CIRKONIJA OKSĪDA NANODAĻIŅU IETEKME UZ  
SULFURĒTA POLI(ĒTER ĒTER KETONA)  
MEMBRĀNU STIKLOŠANĀS TEMPERATŪRU**

BAKALaura DARBS

Autors: **Viktorija Novikova**

Studenta apliecības Nr.: vn16012

Darba vadītājs: asoc. prof. Dr. chem. Guntars Vaivars

RĪGA

2019

## ANOTĀCIJA

**Cirkonija oksīda nanodaļiņu ietekme uz sulfurēta poli(ēter ēter ketona) membrānu stiklošanās temperatūru.** Novikova V., zinātniskais vadītājs, asoc. prof. Dr. ķīm. Vaivars G. Bakalaura darbs, 42 lappuses, 27 attēli, 6 tabulas, 24 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā tika veikta poliēterēterketona sulfonēšana, izgatavotas sulfurētu poliēterēter ketonu membrānas ar vienu sulfonēšanas pakāpi, kuru noteica ar titrimetrijas metodi, izgatavotas sulfurēta poliēterēterketonu ar dažādu cirkonija dioksīda saturu kompozītu membrānas un noteiktas šo membrānu stiklošanās temperatūras ar diferenciālu skenējošo kalorimetru DSC131 EVO, kā arī noteikti vislabākie apstākļi, kuros veic mērīšanu.

POLIĒTERĒTERKETONS, SULFURĒTS POLIĒTERĒTERKETONS,  
SULFURĒŠANA, SULFONĒŠANAS PAKĀPE, DIFERENCIĀLĀ SKENĒJOŠĀ  
KALORIMETRIJA, STIKLOŠANĀS TEMPERATŪRA, CIRKONIJA DIOKSĪDS

## ABSTRACT

**The dependence of glass transition temperature of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes on zirconia nanoparticle additives.** Novikova V., scientific supervisor asoc. prof. Dr. chem. Vaivars G. Bachelor thesis, 42 pages, 27 figures, 6 tables, 24 literature references. In Latvian.

In the present paper polyetheretherketone was sulfonated, sulfonated polyetheretherketone membranes have been prepared with one degree of sulfonation, sulfonation degree was determined by titration method, sulfonated polyetheretherketone composite membranes have been prepared with various content of zirconium dioxide, Differential Scanning Calorimetric analysis of prepared membranes have been performed using DSC131 EVO calorimeter, as well were determined the best conditions for measuring.

POLYETHERETHERKETONE, SULFONATED POLYETHERETHERKETONE, SULFONATION, DEGREE OF SULFONATION, DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY, GLASS TRANSITION, ZIRCONIUM DIOXIDE

## SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS .....	5
IEVADS .....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	8
1.1. Poliēterēterketons.....	8
1.2. Sulfurēts poliēterēterketons .....	9
1.3. SPĒĒK membrānas .....	11
1.4. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar titrimetrijas metodi .....	12
1.5. Nanodaļiņu kompozīti ar polimēru .....	13
1.6. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija .....	15
1.7. Skenējošā elektronu mikroskopija .....	19
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	21
2.1. PĒĒK sulfonēšana.....	21
2.2. DS noteikšana ar titrimetrijas metodi .....	22
2.3. Membrānu pagatavošana .....	23
2.4. DSC analīze .....	25
2.5. SPĒĒK membrānu virsmas pētījumi ar SEM .....	26
3. REZULTĀTI UN TO IZVERTĒJUMS.....	27
3.1. Poliēterēterketona modificēšana .....	27
3.2. Titrimetriskā sulfonēšanas pakāpes noteikšana .....	27
3.3. Diferenciālā skenējošā kalorimetrija.....	29
3.4. SPĒĒK membrānu virsmas analīze ar SEM .....	33
SECINĀJUMI .....	38
PATEICĪBAS .....	41

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

DMF	N,N-dimetilformamīds
DMAc	Dimetilacetamīds
DMSO	Dimetilsulfoksīds
DSC	Diferenciāli skenējošā kalorimetrija
ZrO <sub>2</sub>	Cirkonija dioksīds
-SO <sub>3</sub> H	Sulfongrupa
V	Tilpums
p	Blīvums
m	Masa
mL	Mililitri
g/mL	Grami uz mililitru
g/cm <sup>3</sup>	Grami uz kubikcentimetru
mg	Miligrams
T <sub>m</sub>	Kušanas temperatūra
T <sub>g</sub>	Stiklošanās temperatūra
C <sub>p</sub>	Siltumkapacitāte
GPa	Giga Paskāls
h	Stundas
min	Minūtes
K/min	Kelvins minūtē
PEMFC	Protonu apmaiņas membrānas degvielas šūna
SPĒĒK	Sulfurēts poli(ēter ēter ketons) vai sulfurēts poliēterēterketons
IEC	Jonu apmaiņas kapacitāte
PĒĒK	Poli(ēter ēter ketons) vai poliēterēterketons
DS	Sulfonēšanās pakāpe
SEM	Skenējošā elektronu mikroskopija
T, K	Temperatūra Kelvina grādos
T, °C	Temperatūra Celsija grādos
Sn	Standartnovirze
DI	Drošības intervāls

## IEVADS

Uztraukums par vides saglabāšanu un fosilā kurināmā trūkumu tuvākajā nākotnē ir radījušas jaunu, mazāk piesārņojošu enerģijas ražošanas tehnoloģiju meklēšanu. Viens no piemēriem ir protonu apmaiņas membrānas degšūna vai PEMFC. Degšūna ir ierīce, kas ķīmisko enerģiju pārvērš elektriskajā, turklāt to dara ar augstu efektivitāti un vienīgie blakusprodukti degšūnas darbības rezultātā ir siltums un ūdens. Industrijas nolūkiem membrānam ir jāatbilst vairākiem kritērijiem: lielai mehāniskai izturībai, augstai termiskai un oksidatīvajai stabilitātei, zelai nesējgāzu caurlaidībai, labai hidrofilitātei un vadītspējai.

Par potenciālajiem polimēriem var kalpot vairākie aromātiskie savienojumi — poliētersulfons, polibenzimidazols un poliēterēterketons. Benzola gredzena klātie polimēri ļauj impregnēt dažādas funkcionālās grupas. Par daudzsološāko pašlaik tiek uzskatīts poliēterēterketons vai PĒĒK un to izvēle galvenokārt balstās uz tā lielisko ķīmisko izturību, augsto termo-oksidatīvo stabilitāti un zemām izmaksām.

Lai uzlabotu polimēra membrānu jonu vadītspēju polimēru modificē, parasti to sulfurējot, ievadot ķēdē sulfongrupas  $-SO_3H$ . Sulfurēšanas process ir diezgan viegls, relatīvi ātrs un tajā netiek izmantoti dārgi reaģenti — parasti koncentrēta sērskābe. Mainot tādus parametrus, kā temperatūra, reakcijas laiks un sulfurējošā aģenta koncentrācija, iespējams iegūt membrānas ar dažādam sulfonēšanas pakāpēm vai DS. Tomēr sulfurēšanas procesam ir nevēlami blakusefekti – polimērs var iesaistīties šķērssaistīšanās reakcijās un produkta termiskās, mehāniskās un elektriskās īpašības tad atšķirtos no sagaidāmiem. Arī palielinot reakcijas ilgumu, paaugstinot temperatūru iegūtas membrānas DS pieaug un polimērs kļūst šķīstošs karstā ūdenī, kas ir nevēlams.

Tiek uzskatīts, ka SPĒĒK vai sulfurētā poliēterēterketona membrānai ir labs potenciāls izmantošanai degšūnās. Daudzas publikācijās ir minēts, ka SPĒĒK membrānas iespējams izmantot degšūnās vairāk nekā tūkstoš stundas un šīs membrānas ir stablas līdz 300 °C temperatūrai, kurā sulfongrupas sadalās. SPĒĒK membrānās protonus vada ūdens un ekspluatējot membrānas pie augstākām temperatūram membrāna var tikt bojāta straujas ūdens iztvaikošanas dēļ. Tāpēc jauni pētījumi ir saistīti ar minēto SPĒĒK membrānu trūkumu novēršanu, veidojot dažādus kompozītmateriālus, membrānu impregnējot ar jonu šķīdumiem, nanošķīdram un tādām jonu vadošām neorganisku vielu daļiņām kā cirkonija dioksīds, titāna dioksīds vai silīcija dioksīds.

Termiskās īpašības ir vienas no visvarīgākajām SPĒĒK raksturojošām īpašībām, jo PEMFC polimēra membrānas tiek ekspluatētas ilgu laiku paaugstinātas temperatūras apstākļos, kur var notikt to pārvērtības vai pat sadalīšanās. Šīs zināšanas ir īpaši svarīgas, lai nākotnē optimizētu šo jauno materiālu ķīmisko sastāvu degvielas šūnas lietošanai. Šī darbā ietvaros membrānas termiskās stabilitātes pētījumiem tika izmantota viena no termiskajām analīzes metodēm – diferenciālā skenējošā kalorimetrija.

***Darba mērķis:*** noteikt no SPĒĒK gatavotu membrānu stiklošanas temperatūras atkarību no cirkonija dioksīda nanodaļiņu satura tajā.

***Darba uzdevumi:***

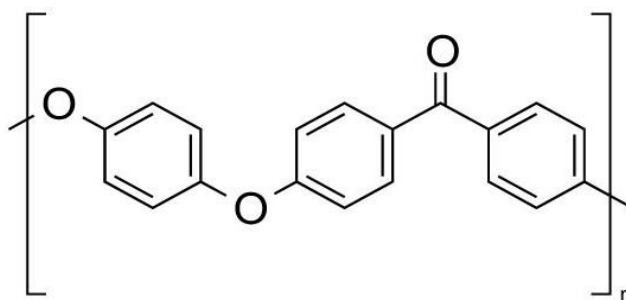
1. Veikt poliēterēterketona sulfonēšanu 60 °C temperatūrā;
2. Sintezēt sulfurēta poliēterēterketona kompozītmembrānas ar vienu sulfonēšanas pakāpi;
3. Noteikt sulfonēšanas pakāpi izmantojot titrimetrijas metodi;
4. Noteikt labākus apstākļus, kuros jāveic diferenciālu skenējošo kalorimetriju;
5. Sintezēt sulfurēta poliēterēterketona kompozītmembrānas ar dažādu cirkonija dioksīda nanodaļiņu saturu;
6. Noteikt stiklošanas temperatūras membrānam, kas satur cirkonija dioksīda nanodaļiņas.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Poliēterēterketons

Poliēterēterketons jeb PĒĒK ir poliarilēterketonu polimēru klases pārstāvis, kuram piemīt augstā mehāniskā, ķīmiskā un termiskā izturība. Pakļaujot degšanai, izdala maz dūmu vai toksisku gāzu, iztur radiāciju un plašu šķīdinātāju klāstu. Tā kā PĒĒK ir izturīgs pret hidrolīzi, tas ir spējīgs izturēt verdošu ūdeni un pārkarsētu tvaiku, ko izmanto autoklāvos un sterilizēšanas iekārtās, kur temperatūra pārsniedz 482 °F (250 °C). Ilgstošās ekspluatācijas temperatūra, pie kuras saglabājas mehāniskās īpašības un cietība, ir 250 °C, īslacīgās ekspluatācijas temperatūra ir 310 °C (kust pie ~ 340 °C). [[1]]

Atbilstoši IUPAC nomenklatūrai savienojuma nosaukums ir poli(oksi-1,4-fenilēnoksi-1,4-fenilēnkarbonil-1,4-fenilēns). PĒĒK polimēra elementārķēdes posmu veido para-fenilēngrupas, ketogrupas un ētergrupas. To struktūra ir parādīta 1.1. attēlā.



### 1.1. att. PĒĒK struktūrformulas monomērs

1.1. tabulā tiek sniegti PĒĒK fizikālie parametri.

1.1. tabula

### PĒĒK fizikālo parametru raksturojums [[2]]

Parametrs	Raksturlielums
Blīvums ( $\rho$ )	1,32 g/cm <sup>3</sup>
Kušanas temperatūra ( $T_m$ )	340 °C
Stiklošanas temperatūra ( $T_g$ )	145 °C
Ūdens absorbcija pēc 24 h	0,1%

Istabas temperatūrā PĒĒK polimērs ir inerts un stingrs. Nešķīst organiskajos šķīdinātājos istabas temperatūrā, bet ir šķīstošs koncentrētā sērskābē vai fluorūdeņražskābē, lai gan šķīdināšana var aizņemt ļoti ilgu laiku, ja vien polimērs nav tādā formā, kurai ir liela virsmas laukuma attiecība pret tilpumu, piemēram, smalks pulveris vai plāna plēve.

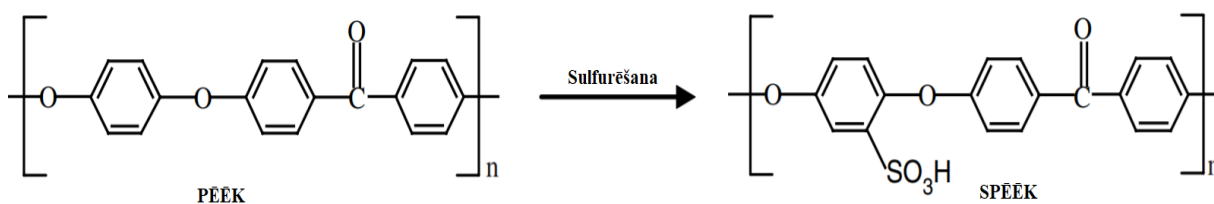
Pēc ūdens absorbcijas mazas vērtības izriet, ka PĒĒK polimērs nav hidrofilis, līdz ar to ir nepieciešams veikt polimēra modificēšanu tā hidrofilītātes palielināšanai un līdz ar to arī protonu vadāmības uzlabošanai. Bieži PĒĒK tiek impregnēts ar pildvielām, piemēram, ar stiklu vai oglekļa nanošķīeriem, jo tas uzlabo tā mehānisko izturību, ķīmisko un termisko stabilitāti. [[3], 440. lpp]

PĒĒK izmanto analītisko iekārtu sastāvdaļās, elektriskajos izolatoros, sensoros. Visplašāk izmantojamais biomateriāls medicīniskos implantos, kā arī no tā tiek izgatavoti mākslīgie mugurkaula skriemeļi. [[4]]

## 1.2. Sulfurēts poliēterēterketons

PĒĒK polimēra hidrofilītātes uzlabošanai jāveic tā modificēšanu, parasti polimēru sulfurējot. PĒĒK sulfurēšana ir otrās kārtas reakcija, ko izmanto sulfongrupas ievadīšanai polimēru ķēdēs. Sulfurēšanas reakcija ir redzama 1.2. attēlā. Sulfongrupas ir polāras, tāpēc tie atvieglo protonu pārvadāšanu, kas nepieciešams augstai protonu vadībai. Hidrohinona vienību starp ētera tiltiem PĒĒK polimerā iespējams sulfurēt salīdzinoši viegli. Elektrofīlā aizvietošanas reakcija notiek galvenokārt aromātiskajā gredzenā starp divām ētera (-O-) saitēm, jo aizvietošana aromātiskajā gredzenā, kuram blakus ir karbonilgrupa būtu apgrūtināta, jo karboksilgrupa piesaista elektronus. Tā kā divu aromātisko gredzenu elektronu blīvums atkārtotajā vienībā ir relatīvi zems blakus esošas karboksilgrupas elektronu piesaistes efekta dēļ, veicot sulfurēšanu parastos apstākļos ar koncentrētu sērskābi, pieņemts, ka katrai monomēra vienībai ir piesastījušies tikai viena sulfongrupa  $-SO_3H$ . Tomēr augstākās temperatūrās un/vai ilgā reakcijas laika posmā ir iespējama aizvietošana divos pārējos aromātiskajos gredzenos. [[5]] Parametrs, kas raksturo sulfurēšanas reakcijas norisi ir polimēra sulfonēšanas pakāpe vai DS. DS ir sulfurēta monomēra procentuāla daudzuma attiecība pret nesulfurēto. Lielāka DS nozīme, ka vairākas atkartojamās vienības tika sulfurētas. Produkta sulfonēšanas pakāpi kontrolē mainot reakcijas laiku, temperatūru un sulfurējoša aģenta koncentrāciju. Palielinot reakcijas ilgumu, paaugstinot temperatūru vai lietojot vairāk koncentrētāku sulfurējošo aģentu, iegūst polimēru ar augstāku DS. [[6]] DS var būt robežās no 0% līdz 100%, kur DS = 100% ir pilnīgi sulfurēts PĒĒK.

Bieži vien PĒĒK sulfurēšanu veic istabas temperatūrā, bet reakcija notiek lēni un iegūt SPĒĒK ar DS lielāko par 80% aizņem vairākas dienas. Daudzas publikācijās ir minēts, kā optimālākie apstākļi PĒĒK sulfurēšanai ir veicot reakciju 60 °C temperatūrā un izmantojot (95%-98%) koncentrētu sērskābi, jo reakcija noteik pietiekami ātri un iegūt SPĒĒK ar DS ~ 80% iespējams jau pēc 6 h. Šos apstākļos reakcijas ātrums nav pārāk liels un ir iespējams prognozēt PĒĒK sulfonēšanas pakāpi pēc noteikta laika. Savukārt, ja veic PĒĒK sulfurēšanu temperatūrā virs 60 °C, reakcija kļūst grūti kontrolējama un SPĒĒK ar augstu DS tiek sasniegts pēc neilga laika.



### 1.2. att. PĒĒK sulfurēšana

Sulfurēšanu veic, izmantojot dažādus sulfurējošos reaģentus, piemēram koncentrētu sērskābi vai hlorsulfonskābi. Hlorsulfonskābe ir daudz spēcīgāks šķīdinātājs nekā koncentrēta sērskābe, jo tai ir vājā Cl-S saite. Tas bieži padara sulfurēšanas reakciju mazāk kontrolējamu un, vēl svarīgāk, notiek arī blakusreakcijas. Tāpēc PĒĒK sulfurēšanai parasti izmanto 95% - 97% koncentrētu sērskābi, jo ir zināms, ka nenotiks degradācija vai šķerssastīšanas reakcija, kas var notikt, izmantojot 100% koncentrētu sērskābi vai hlorsulfonskābi. Iespējams izmantot arī sēra trioksīdu.

SPĒĒK fizikālās un ķīmiskās īpašības ir cieši saistītas ar sulfonēšanas pakāpi. Piemēram, SPĒĒK ar DS = 18% ir šķīstošs tikai koncentrētā sērskābē. Sasniedzot DS = 30% SPĒĒK polimērs kļūst šķīstošs karstā dimetilacetamīdā vai DMAc. SPĒĒK polimēri ar DS 63%-82% šķīst DMAc un DMSO (dimetilsulfoksīdā) istabas temperatūrā, bet nešķīst ūdenī. Ja DS ir  $\geq$  82%, SPĒĒK polimēru iespējams izšķīdināt karstā ūdenī. SPĒĒK polimērs ar lielāko DS šķīst pat aukstā ūdenī. [[7]]

**Metodes apraksts:** sasmalcinātu PĒĒK pakāpeniski pievieno koncentrētai sērskābei, neļaujot granulam salipt kopā, intensīvi maisot paraugu heterogēnas sulfurēšanas laikā. Sulfurēšanu veic izvēlētajā temperatūrā un noteiktu laiku, lai būtu sasniegta vajadzīgā DS, nodrošinot attiecīgo temperatūru. Kad polimēra un sulfurējoša aģenta maisījums kļūst homogēns, to ievieto gaisā termostatā ar uzstādītu vajadzīgo temperatūru, lai sulfurēšana notiktu pie konstantas temperatūras. Pēc noteikta laika maisījumu izlej lielā daudzumā ledusaukstā dejonizētā ūdenī, lai samazinātu sulfurējoša aģenta koncentrāciju un pārtrauktu

sulfurēšanas procesu, jo PĒĒK nešķīst atšķaidītajās skābēs. Iegūto polimēro filtrē un uz filtra mazgā ar dejonizēto ūdeni līdz neitrālai reakcijai, par ko iespējams pārlicināties, pārbaudot filtrāta pH ar indikatorpapīru. Polimēru atstāj gaisā termostatā žāvēties 80 °C vismaz uz 24 h.

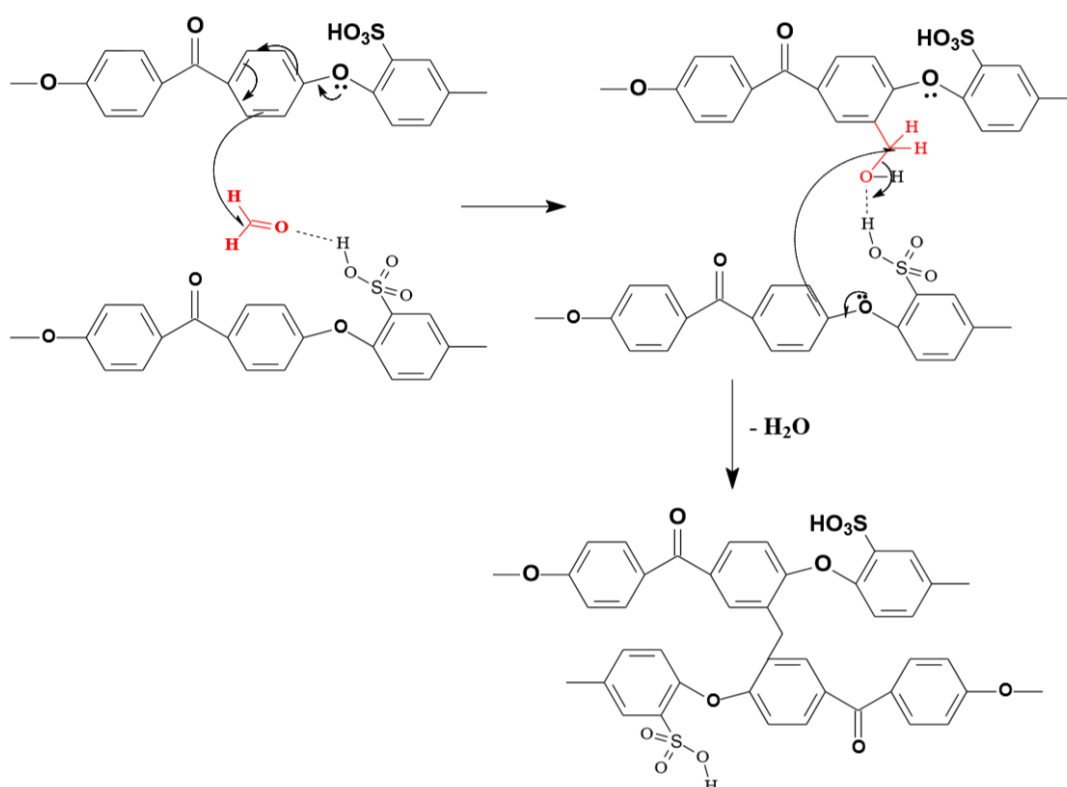
### 1.3. SPĒĒK membrānas

Uz PĒĒK polimēra bāzes pagatavotas membrānas labi vada protonus un tiem ir augstā termiskā stabilitāte, līdz ~ 300 °C temperatūrai, kurā sulfongrupas sadalās. [[8]] Viens no fizikālajiem parametriem, kas raksturo polimēru ir to stiklošanas temperatūra vai  $T_g$ , ko iespējams noteikt ar diferenciālo skenējošo kalorimetriju vai DSC. Sulfurējot polimēru pieaug tā stiklošanas temperatūra, jo pirmkārt, pateicoties pendant joniem pieaug molekulu mijiedarbība, otrkārt, pieaug molekulārā masivitāte. Šie efekti ietekmē polimēra iekšējo locekļu rotāciju. Jo brīvāk polimēra ķēdes locekļi var kustēties sava starpā, jo zemāka ir  $T_g$  un otrādi. [[9]] SPĒĒK polimēra membrānai ar DS = 80%  $T_g$  ir ap 217 °C. [[6], 191. lpp]

Eksistē dažādas metodes polimēru membrānu pagatavošanai, piemēram, šķīduma liešanas metode. Šķīduma liešana uz stikla ir izplatīta un viegli paveicama metode. Polimēru sildot izšķīdinā piemērotā šķīdinātājā un ļauj šķīdumam homogenizēties, šķīdumu enerģiski maisot vai izmantojot ultraskaņas vannu. Kad ir iegūts viendabīgs šķīdums, to izlej uz horizontāli novietota Petri trauka ar gludu virsmu. [[10]] Petri trauku ar paraugu ievieto žāvkāpi lai nodrošinātu atlikušo šķīdinātāju iztaicēšanu, kontrolējot žāvēšanas temperatūru un mitrumu. Pēc šķīdinātāja iztaicēšanas membrānu noņem no Petri trauka. Izmantojot šo metodiku membrānu pagatavošanai iespējams iegūt membrānas ar mainīgu šķīdinātāja koncentrāciju un dažādu membrānas biezumu. Bet iegūtas membrānas var tikt pagatavotas ar defektiem, ja Petri trauka vai izmantotas stikla plaksnītes virsma ir nepietiekami gluda un ar skrāpējumiem, kā arī šķīdinātājam strauji iztvaicējot membrānā veidojas burbuļi. ir Tika noteikts, ka 60% mitrums ir optimāls membrānu žāvēšanai, jo tiek iegūtas membrānas bez defektiem. [[11]]

Membrānu pagatavošanai ir iespējams izmantot tikai SPĒĒK ar DS, kas pārsnieds 40%. Jo pie zemās sulfonēšanas pakāpes DS < 40% SPĒĒK nešķīst standartajos šķīdinātājos, ko izmanto membrānu pagatavošanai. Bet ja sulfonēšanas pakāpe ir augstā DS > 90%, SPĒĒK polimēru iespējams izšķīdināt ūdenī. Tāpēc membrānu izmantošanai izmanto SPĒĒK polimēru ar DS intervālā 40% – 90%. [[12], 169. lpp]

Tika izveidotas dažādas pieejas, lai uzlabotu SPĒĒK membrānu ar  $DS > 70\%$  telpisko stabilitāti, to iespējamai darbībai  $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā. Šīs pieejas ietver membrānu šķērssastīšanu. Šķērssastīšanās mehānisms ir parādīts 1.3. attēlā. Šķērssastītam membrānam piemīt labākas ķīmiskās, mehāniskās un termiskās īpašības, vienlaikus ievērojami samazinās ūdens caurlaidība. Publikācijā [[13]] ir ziņas par rezultatīvu SPĒĒK šķērssastīšanu, izmantojot forlmaldehīdu kā šķērssastīšanas līdzekli, kā rezultāta iegūtājam membrānam samazinājas membrānu uzbriešana, ko izraisa ūdens, kā arī tika uzlabota SPĒĒK membrānu stabilitāte temperatūras intervālā no  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  līdz  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bez nozīmīga porotne vadītspējas zūduma. Šķērssastītas membrānas nešķīst verdošā ūdenī  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



1.3. att. Šķērssastīšanās reakcija starp formaldehīdu un SPĒĒK polimēru ķēdēm [[13], 3. lpp]

#### 1.4. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar titrimetrijas metodi

Sulfonēšanas pakāpe vai DS ir sulfurētu PĒĒK atkārtoto vienību procentuālais daudzums. Augstāka sulfonēšanas pakāpe norāda, ka vairākas vienības tika sulfurētas. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpi iespējams noteikt ar  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopiju vai titrimetrijas metodi, veicot skābju-bāzu titrēšanu ar nātrija hidroksīdu fenolftaleīna klātbūtnē.

Titrēšanai nepieciešams veikt jonu apmaiņas reakciju. Iegūto SPĒĒK polimēru ievieto NaCl šķīdumā, lai H<sup>+</sup> joni no SPĒĒK polimēra sulfongrupas apmainītos ar Na<sup>+</sup> joniem. Jonu apmaiņas reakcija notiek pēc (1.1) vienādojuma:



Izmantojot titrēšanas metodi, nosaka SPĒĒK polimēra jonu apmaiņas kapacitāti vai IEC, kas ir definēta, kā kopējais katjonu skaits, kas spēj apmainīties. Ekvivalences punkts norāda uz to, ka visi H<sup>+</sup> joni tika atbrīvoti no membrānā esošas sulfongrupas.

IEC atrašanai izmanto sekojošo vienādojumu (1.2.):

$$IEC = \frac{n_{\text{H}^+}}{m_{\text{paraugs}}} \cdot 10^3 \text{ (mmol/g)} \quad (1.2.)$$

Sulfonēšanas pakāpes aprēķināšanai lieto formulu (1.3.):

$$DS = \frac{\text{SPĒĒK vienības molārais daudzums}}{(\text{SPĒĒK vienības molārais daudzums} + \text{PĒĒK vienības molārais daudzums})} \quad (1.3.)$$

SPĒĒK vienības molārais daudzums (N<sub>1</sub>) 1 g SPĒĒK ir (1.4.):

$$N_1 = 0,001 \cdot IEC \quad (1.4.)$$

Savukārt, PĒĒK vienības molārais daudzums (N<sub>2</sub>) 1 g SPĒĒK ir (1.5.):

$$N_2 = \frac{(1 - 0,001 \cdot IEC \cdot M_1)}{M_2} \quad (1.5.)$$

kur M<sub>1</sub> un M<sub>2</sub> ir attiecīgi SPĒĒK vienības un PĒĒK vienības molmasas:

$$M_1 = 368 \text{ (Dalton)}$$

$$M_2 = 288 \text{ (Dalton)}$$

Ievietojot molmasas un vienādojumus (1.4.) un (1.5.) vienādojumā (1.3.), iegūst pārveidoto (1.6.) vienādojumu DS aprēķināšanai [[7], 35.-36. lpp]:

$$DS = \frac{288 \cdot IEC}{(1000 - 80 \cdot IEC)} \quad (1.6.)$$

## 1.5. Nanodaļiņu kompozīti ar polimēru

Pēdējos gados neorganisko daļiņu impregnēšana membrānas matricā ir piesaistījusi lielu uzmanību. Šādu kompozītmateriālu izveidošana ir viens no veidiem, kā uzlabot polimēra

membrānu īpašības, jo abu komponentu vēlamās īpašības var būt apvienotas vienā kompozītmateriālā. [[14]]

Nanodaļiņas spēj saistīties membrānas struktūrā, piešķirot membrānai jaunas īpašības, uzlabojot tādus parametrus, kā vadītspēja, termiskā stabilitāte, ķīmiskā un mehāniskā izturība u.c. Vispopulārākie metāla oksīdi, ko izmanto polimēru membrānu impregnēšanai ir  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  un  $\text{ZrO}_2$ , un tiem ir vairākas priekšrocības:

- Tājos ir liels hidroksilgrupu skaits;
- Tos viegli pagatavot, izmantojot metāla alkoksīdu sola-gēla reakciju;
- Ir pieejams plašs daļiņu izmēra un morfoloģijas diapazons, kontrolējot procesa mainīgus (sastāvs, pH, žāvēšana utt.).

Tāpēc metālu oksīdu impregnēšana polimēru membrānas ir paredzēta:

- Lai uzlabotu protonu vadītspēju un spēju uzturēt ūdeni augstās temperatūras un zemā relatīvajā mitrumā;
- Palielinātu pretestību degvielu šķērsošanai, radot šķēršļus plūsmas kanālos;
- Uzlabotu termomehāniskās īpašības, piemēram, stingrību un termisko degradāciju augstās temperatūras. [[15]]

SPĒĒK membrānas ekspluatēšanai PEMFC pie augstām temperatūram galvenā problēma ir membrānas izzavēšana, kas izraisa ūdens un protonu vadītspējas samazināšanos. Tā kā cirkonija metāla oksīds ir higroskopisks (piesaista ūdeni), tas var būt piemērots tieši SPĒĒK membrānu vadītspējas uzlabošanai. [[16]] Atkarībā no neorganiskā komponenta satura membrānā, iespējams panākt labu līdzsvaru starp augstu protonu vadītspēju, labu ķīmisko stabilitāti un zemu metanolu caurlaidību. Ir sagaidāms, ka ar lielāku  $\text{ZrO}_2$  saturu membrānā palielināsies SPĒĒK membrānas stiklošanas temperatūra.

Tika izstrādātas vairākas metodes nano-izmēra metālu oksīdus impregnēšanai, piemēram, šķīdumu liešana uz stikla, sola-gēla reakcija un *in situ* impregnēšana. Šķīdumu liešana ir viena no vienkāršākajām nanokompozītu membrānu pagatavošana metodēm. Jaukto šķīdumu, kas satur izšķīdušo polimēru un nano-izmēra neorganisko nanofillēru, izlej uz Petri trauka un ļauj iztvaikot šķīdinātājam. Ja atbilstošu nanodaļiņu daudzumu vispirms sajauc ar polimēra šķīdumu, to enerģiski maisot, tad nanodaļiņas tieši impregnējas polimēra matricā. Labākai sajaucšanai neorganiskas nanodaļiņas jā sagatavo pulvera vai koloīdu veidā. Ir ļoti viegli kontrolēt kompozītu membrānu biezumu ar šķīduma liešanu. Bet fizikālā mijiedarbība starp polimēru un nanodaļiņām ir radījusi dažus jautājumus, piemēram, vai kompozītmateriālu

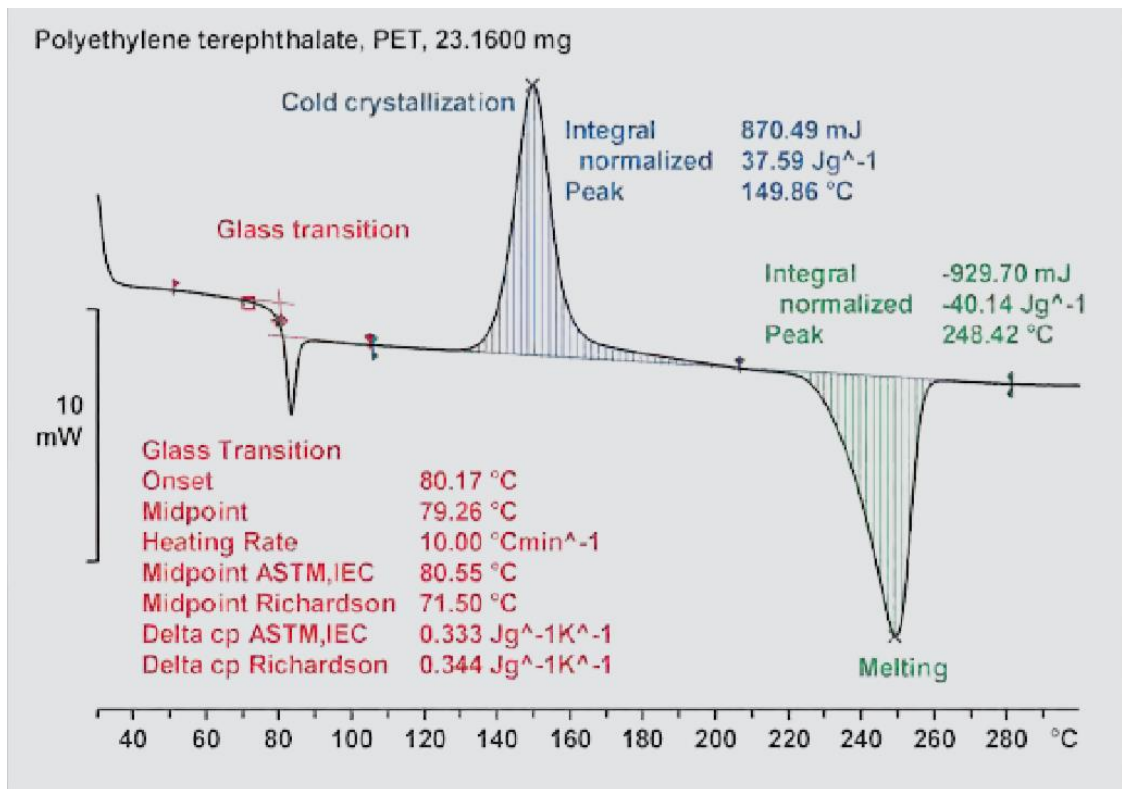
membrānas ir homogēnas, par poru veidošanos ap metāla oksīda daļiņām un par neorganisko nanodaļiņu izskalošanās no polimēra, atkārtojot ciklu. [[15], 439. lpp]

## 1.6. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija

Stiklošanās temperatūra  $T_g$  ir svarīgs polimēra raksturlielums. Amorfie polimēri, piemēram, polistirols, poli(metil metakrilāts), polibutadiēns u.c. ir cieti un trausli temperatūrās, kas zemākas par  $T_g$ . Uzkārsējot tos par temperatūru, kas ir augstāka par  $T_g$ , tie kļūst elastīgi kā gumija vai pat sašķīdrinājas, atkarībā no molekulmasas un/vai šķērssaistīšanās pakāpes. Gadījumā ar puskrīstāliskiem materiāliem (polietilēns, polipropilēns, poliamīds, u.c.)  $T_g$  ir krietni zemāka par kušanas temperatūru  $T_m$  un atzīme temperatūras intervālu, kurā dzesēšanas laikā trauslums ievērojami palielinās.  $T_g$  nav fāzes pāreja, kā definēts termodinamikā. Tas drīzāk ir kinētisks efekts. Tuvojoties  $T_g$  molekulas vai molekulu segmenti aizvien vairāk traucē viena otras kustību un viskozitāte strauji palielinās līdz materiāls beidzot sacietē.  $T_g$  ir atkarīga no parauga termiskās priekšvēstures un metodes, ar kuru tā ir noteikta. Visbiežāk izmantotās metodes  $T_g$  temperatūras noteikšanai ir diferenciālā termiskā analīze (DTA, DSC). [[17]]

DSC ir termiskās analīzes metode, kura tiek mērīta siltuma plūsma kā temperatūras funkcija uz un no references materiāla. Kad paraugu karsē, atdzesē vai tur nemainīgā temperatūrā. Mērīšanas signāls ir enerģija, ko ir absorbējis vai atbrīvojis paraugs. DSC līknēs uz abscisu ass tiek atlikta temperatūra un uz ordinātu ass siltumplūsmas mērvienības J/g vai entalpijas izmaiņas  $dH/dt$ . DSC ļauj noteikt endotermiskus un eksotermiskus efektus, nomērīt pīķa laukumus (pārējas un reakcijas entalpijas), noteikt temperatūru, kas raksturo pīķi vai citus efektus un izmērīt īpatnējo siltuma kapacitāti. [[18], 8. lpp]

1.4. attēlā ir atspoguļoti DSC mērījumi PET (polietilēntereftalāts) paraugam.



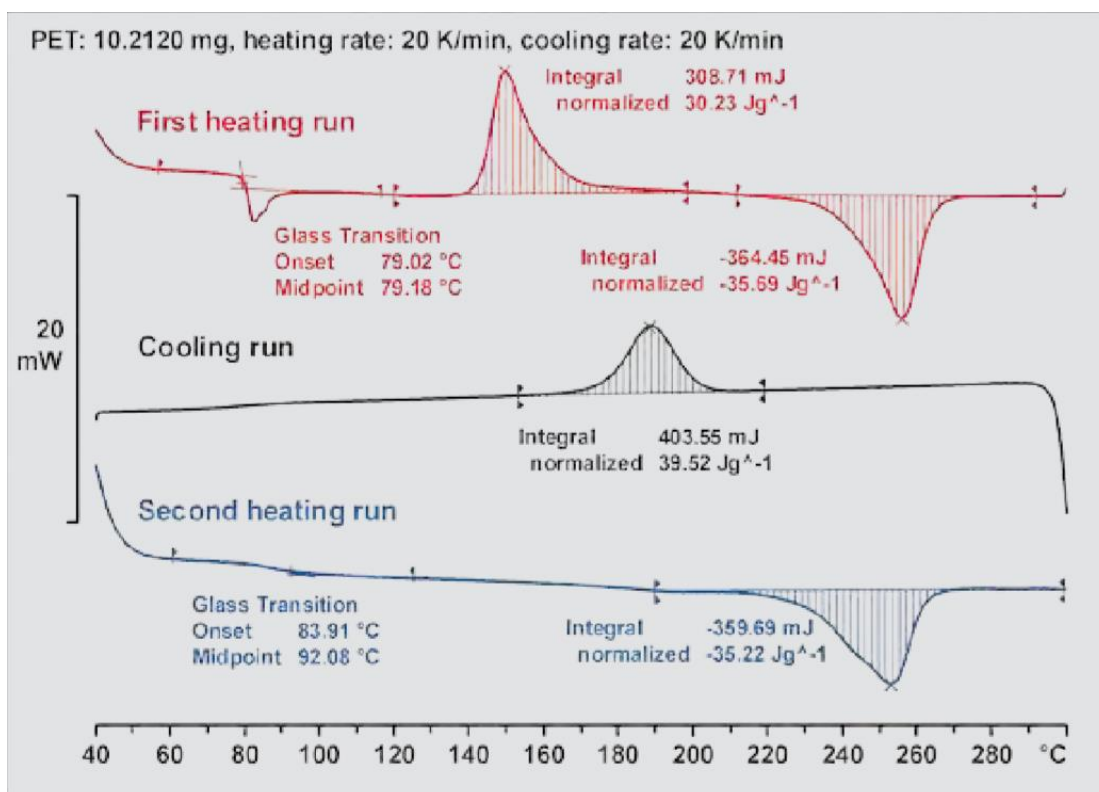
#### 1.4. att. Galvenie efekti PET paraugam, kas nomērīti ar DSC [[18], 10. lpp]

1.4. attēlā ir parādīta pirmās PET sildīšanas tipiskā mērījuma līkne. Tajā attēlota stiklošanas temperatūra, aukstā kristalizācija un kušana. T<sub>g</sub> piemīt entalpijas relaksācija, kas uz grafika parādās kā endotermisko pīķu pārklāšanās. Tas notiek, kad paraugs tiek ilgu laiku uzglabāts temperatūrā, kas ir zemākā par T<sub>g</sub>. Aukstā kristalizācija notiek, kad paraugu ātri atdzesē un tam nav laika kristalizēties dzesēšanas fāzes laikā. DSC līkni var izmantot arī lai noteiktu īpatnējo siltuma kapacitāti C<sub>p</sub>.

Veicot DSC mērījumus, jāņem vērā, kā rezultātus var ietekmēt šādi faktori:

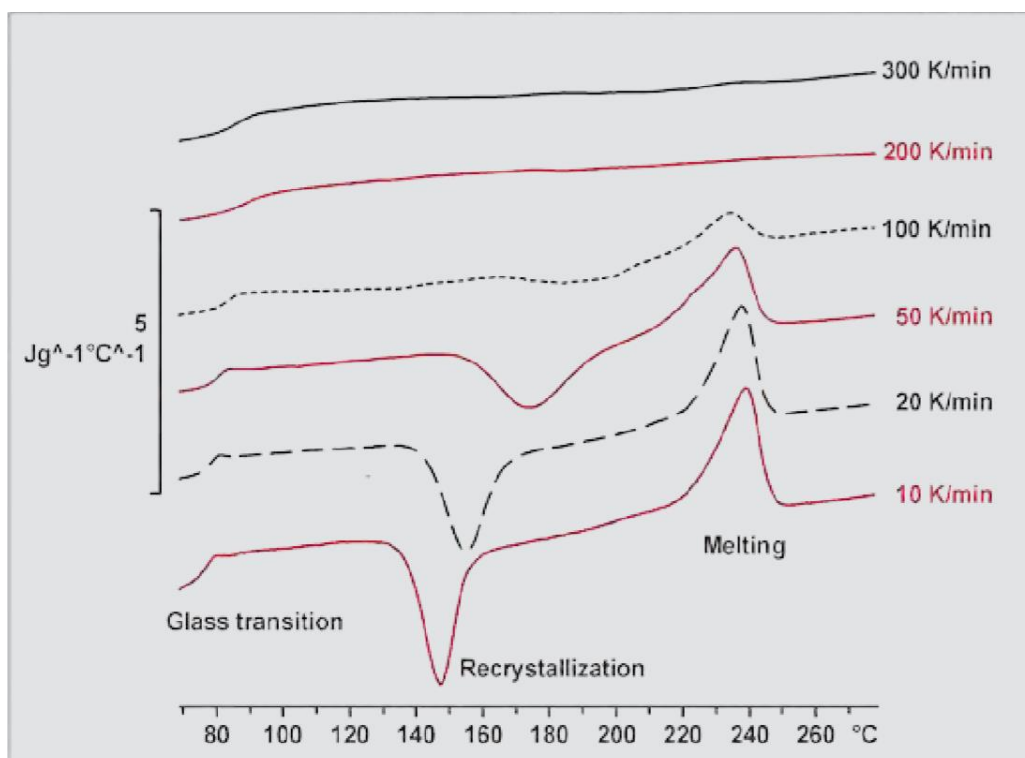
- Parauga termiskā priekšapstrāde;
- Sildīšanās ātrums;
- Parauga vecums;
- Parauga iesvars;
- Parauga forma.

Termiskā priekšapstrāde ir ieteicama, jo paraugā esošas ūdens un šķīdinātājs var darboties kā plastifikatori – tie pazemina T<sub>g</sub>, kā rezultātā tiek iegūti apšaubāmi rezultāti. Praksē, parauga termiskās priekšvēstures likvidēšanai izmanto sildīšanas-atdzesēšanas-sildīšanas ciklus. [[19], 97. lpp]



1.5. att. Sildīšanās-dzesēšanas-sildīšanas cikla ietekme uz DSC līkni [[18], 11. lpp]

1.5. attēlā ir parādīts mērījums, kurā paraugs tika sildīts, atdzesēts un pēc tam atkal sildīts pie sildīšanas ātruma 20 K/min. To bieži veic, lai termiski apstrādātu paraugu. Attēlā arī redzamas atšķirības starp pirmo un otro sildīšanu – kušanas maksimums ir plašāks, relaksācijas efekts pie  $T_g$  un aukstā kristalizācija vairs nav novērojama. Dzesēšanas laikā paraugam bija pietiekami daudz laika kristalizācijai. Kristalizācijas pīķis ir skaidri redzams dzesēšanas līknē. Tā kā paraugs tika uzreiz uzkaršēts, entalpijas relaksācija nenotiek, jo tai fiziski nebija laika lai notiktu. Otrajā sildīšanas reizē  $T_g$  posms ir mazāks. Tas nozīmē, ka amorfā materiāla saturs ir zemāks un kristāliskais saturs ir lielāks nekā pirmajā sildīšanas reizē. Kristalizācija samazina amorfo saturu un attiecīgi palielina kristāliskuma pakāpi.



1.6. att. PET parauga DSC merījumi pie dažādam sildīšanas ātrumiem, parādīti kā Cp līknes [[18], 11. lpp]

1.6. attēlā ir redzama dažādu sildīšanas ātrumu ietekme uz PET parauga DSC mērījumiem. Jo augstāks ir sildīšanas ātrums, jo mazāk laika atliek parauga kristalizācijai. Pie sildīšanas ātruma 300 K/min paraugam nav laika kristalizēties un līdz ar to nav redzams kušanas pīķis. Bet uzticāmi rezultāti tiek sasniegti ar režīmiem līdz 60 K/min.

DSC mērījumu rezultāti rāda, ka SPĒĒK  $T_g$  ir temperatūras intervālā 200 – 220 °C atkarībā no DS (skat. 1.7. attēlu).

DS (from $^1\text{H}$ NMR in DMSO- $d_6$ )	$T_g$ (°C)
–	150
0.48	–
0.64	217.8
0.66	221.0
0.67	214.6
0.79	223.9
0.78	–
0.99	–
–	156.0
0.59	217
0.77	220.2
0.79	–
0.97	–

1.7. att.  $T_g$  atkarība no SPĒĒK membrānas DS [[19], 97. lpp]

Šo pieaugumu  $T_g$  vērtībās parasti novēro jonomēros polimēros, pateicoties stiprai mijiedarbībai starp sulfongrupām.  $T_g$  vērtību šaura izkliede (20 °C diapazons) var būt sastīta ar jonu mijiedarbību (fizisko šķērssasistīšanu).  $T_g$  ir parametrs, kas nosaka polimēru ķēdes mobilitāti ~ 100 nm segmentā. Šķērssasistīšana var nepalielināties palielinoties DS virs noteiktās vērtības, kas šajos apstākļos padarītu polimēra ķēdes mobilitāti un  $T_g$  invariantu. Piemēram, šķērssasistīšana var būt vienāda līmeni gan SPĒĒK ar DS 60%, gan SPĒĒK ar DS 100%. [[19], 102. lpp]

Vēl vienā publikācijā ir minēts, ka  $T_g$  vērtība pieaug līdz ar DS.  $T_g$  pieaugums palielinoties DS izriet no pastiprinātas starpmolekulārās mijiedarbības ar  $-SO_3H$  grupas ūdeņraža saiti (jonomēra efekts). Lielāka molekulārā masivitāte arī var veicināt  $T_g$  vērtības pieaugumu. [[20]]

## 1.7. Skenējošā elektronu mikroskopija

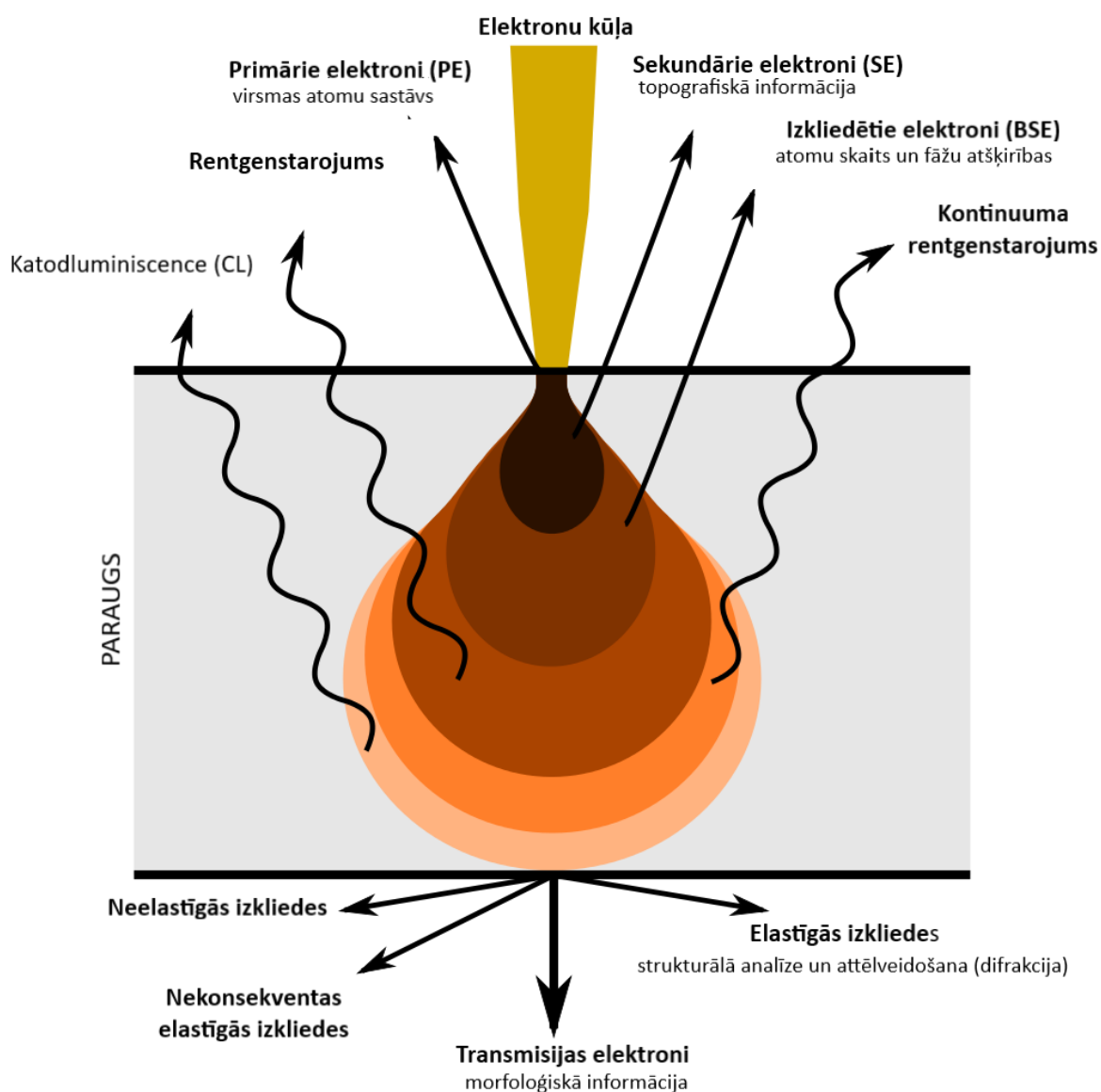
Skenējošā elektronu mikroskopija vai saīsīnāti SEM ir optiskā metode, kura izmanto augstas enerģijas koncentrētu elektronu staru kūli, lai ģenerētu dažādus signālus cieta parauga virsmā. Signāli, ko saņem no elektronu un parauga mijiedarbības dod informāciju par paraugu, ieskaitot ārējo morfoloģiju (tekstūru), virsmas topogrāfiju un sastāvu. [[21]]

Elektronu mikroskopi darbojas tieši tā, kā optiskie mikroskopi, vienīga atšķirība ir tas, ka lai "attēlotu" paraugu un iegūtu informāciju par tās struktūru un sastāvu, tiek izmantoti elektronu stari nevis gaismas stari. [[22]] Elektronu mikroskops darbojas sekojoši: elektroni tiek ražoti kolonnas augšdaļā, paātrināti un tie izej cauri lēcu un atveru kombinācijai, lai iegūtu fokusētu elektronu staru kūli (monohromatiskā gaisma), kas nonāk parauga virsmā. Elektronu staru kūļa novietojumu uz parauga kontrolē skenēšanas spoles, kas atrodas virs objektīva lēcas. Šīs spoles ļauj skenēt gaismu virs parauga virsmas. Šī staru skenēšana ļauj iegūt informāciju par noteiktu parauga virsmas apgabalu. Elektronu un parauga mijiedarbības rezultātā tiek iegūti dažādi signāli. Šos signālus uztver dažādi detektori. [[21]]

Paātrinātie elektroni pārnēs ievērojamu daudzumu kinētiskās enerģijas, un šī enerģija tiek izkliedēta kā dažādi signāli, ko rada primāro elektronu un uz parauga virsmas esošaiem atomiem savstarpēja mijiedarbība. Šie signāli ietver: sekundārus elektronus (SE), izkliedētus elektronus (BSE), fotonus (raksturīgos rentgena starus, ko izmanto elementārajai analīzei), redzamo gaismu (katodluminescenci – CL) un siltumu. SE un BSE parasti tiek izmantoti parauga attēlu veidošanai: sekundārie elektroni rada parauga morfoloģiju un topogrāfiju, tiek

iegūtas parauga virsmas attēli un iespējams apskatīt objekts, kuru izmēri ir līdz 5 mikroniem; izkliedes elektroni ilustrē kompozīcijas kontrastus daudzfāžu paraugos. Rentgena staru rašanos rada neelastīgās elektronu sadursmes ar elektroniem atomu diskretās orbītas (apvalkā). Kad ierosinātie elektroni atgriežas zemākā enerģijas stāvoklī, tie raža rentgenstarojumu, kas ir fiksēta viļņa garumā (kas ir saistīts ar elektronu enerģijas līmeņu atšķirībām). Tādējādi katrs ierosināts ar elektronu staru kūli minerālvielas elements rada rentgenstarojumu. SEM analīze nebojā paraugus; elektronu mijiedarbības rezultātā radītais rentgenstarojums neizraisa parauga apjoma zudumu, tāpēc iespējams tos pašus materiālus atkārtoti analizēt. [[23]]

Elektronu staru mijiedarbība ar paraugu ir parādīta 1.8. attēlā.



1.8. att. Elektronu staru mijiedarbības shēma

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. PĒĒK sulfonēšana

#### *Reaģenti:*

- ◇ PĒĒK, ražotājs: Sigma-Aldrich
- ◇ Konc. sērskābe (95%-97%), ražotājs: Sigma-Aldrich
- ◇ Ledusauksts dejonizēts ūdens

#### *Laboratorijas iekārtas, trauki un piederumi:*

- ◇ Magnētiskais maisītājs "Biosan MSH-300". Sērijas. №: 01030214100272
- ◇ Laboratorijas svāri "KERN 440-33". Sērijas №: WC 0285081 (max 200 g; ± 0,01 g)
- ◇ Gaisa termostats "Mettler UN 55"
- ◇ Mērcilindrs 100 mL (± 0,5 mL)
- ◇ Vārglāze 500 mL
- ◇ Bunzena kolba 500 mL
- ◇ Bihnera piltuve
- ◇ Filtrpapīrs
- ◇ Universālais indikatorpapīrs
- ◇ Parafilms
- ◇ Apaļa magnētiskā maisītāja ampula
- ◇ Karotīte
- ◇ Stikla nūjiņa

**Darba gaita:** 500 mL vārglāzē ar mērcilindru ieleja 200 mL koncentrētās sērskābes, ielika magnētiskā maisītāja ampulu un ieslēdza maisīšanu. Uz laboratorijas svāriem nosvēra 10 g sasmalcināta PĒĒK. To pakāpeniski pievienoja sērskābei, neļaujot granulām salīpt kopā. Kad viss PĒĒK tika pievienots, vārglāzi nosedza ar parafilmu un atstāja maisīties istabas temperatūrā (22 °C). Kad PĒĒK un sērskābes maisījums kļuva homogēns, to ievietoja gaisa termostatā ar uzstādītu 60 °C temperatūru, lai nodrošinātu sulfurēšanu pie konstantas temperatūras. Pēc 5 h paraugu izlēja lielā daudzumā ledusaukstā dejonizētā ūdenī un atstāja uz 24 h. Paraugu filtrēja un mazgāja uz filtra līdz filtrāta pH ~ 7, vidi kontrolēja ar universālo indikatorpapīru. Paraugu atstāja gaisa termostatā uz 2 dienas 80 °C temperatūrā.

## 2.2. DS noteikšana ar titrimetrijas metodi

### *Reaģenti:*

- ◇ Iegūtais SPĒĒK
- ◇ NaCl, ražotājs: PEAXIM
- ◇ NaOH (98,9%), ražotājs: CHEMPUR
- ◇ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, ražotājs: P.P.H. STANLAB
- ◇ Fenolftaleīna šķīdums 1%

### *Laboratorijas iekārtas, trauki un piederumi:*

- ◇ Magnētiskais maisītājs “Biosan MSH-300”. Sērijas. №: 01030214100272
- ◇ Laboratorijas svāri “KERN 440-33”. Sērijas №: WC 0285081 (max 200 g; ± 0,01 g)
- ◇ Analītiskie svāri “KERN ALS 220-4N”. Sērijas №: WL 083345 (max 220 g; ± 0,1 mg)
- ◇ Mērkolba 250 mL (± 0,25 mL)
- ◇ Mora pipete 10 mL (± 0,03 mL)
- ◇ Mora pipete 25 mL (± 0,03 mL)
- ◇ Koniskā kolba 100 mL
- ◇ Birete 25 mL (± 0,05 mL)
- ◇ Sverglāzīte
- ◇ Karotīte

**0,01 M NaOH šķīduma pagatavošana.** Uz laboratorijas svāriem nosvāra 0,10 g nātrija hidroksīda un izšķīdināja 250 mL mērkolbā ar dejonizētu ūdeni.

**0,01 M C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O šķīduma pagatavošana.** Uz analītiskajiem svāriem nosvāra 0,3152 g skābeņskābes dihidrāta un izšķīdināja 250 mL mērkolbā ar dejonizētu ūdeni. Precīzu skābeņskābes standartšķīduma koncentrāciju aprēķināja pēc (2.1.) vienādojuma.

$$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{mērkolba}}} = \frac{0,3195}{126,07 \cdot 0,250} = 0,01010 \text{ mol/L} \quad (2.1.)$$

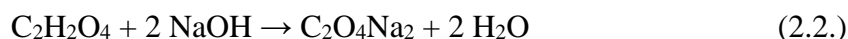
kur  $m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  – skābeņskābes dihidrāta iesvars, g;

$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  – skābeņskābes dihidrāta molmasa, g/mol;

$V_{\text{mērkolba}}$  – mērkolbas tilpus, L.

**0,1 M NaCl šķīduma pagatavošana.** Uz laboratorijas svāriem nosvāra 1,46 g nātrija hlorīda un izšķīdināja 250 mL mērkolbā ar dejonizētu ūdeni.

**NaOH šķīduma standartizēšana:** Ar Mora pipeti trijās 100 mL koniskās kolbās ieleja 10 mL skābeņskābes standartšķīduma. Standartšķīdumu titrēja ar nātrija hidroksīda šķīdumu fenolftaleīna klātbūtnē līdz nezūdošam rozā krāsojumam. Titrēšanu atkārtoja vairākas reizes. Standartizēšana notiek pēc (2.2) reakcijas vienādojuma.



Nātrija hidroksīda šķīduma koncentrāciju aprēķina pēc vienādojuma (2.3). Standartizēšanas rezultāti attēloti 3.1. tabulā.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{2 \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{NaOH}}} \quad (2.3.)$$

kur  $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  – skābeņskābes dihidrāta standartšķīduma koncentrācija, mol/L;

$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  – skābeņskābes dihidrāta standartšķīduma tilpums, L;

$V_{\text{NaOH}}$  – titrēšanā izlietota nātrija hidroksīda tilpums, L.

**Darba gaita:** Uz analītiskiem svāriem nosvēra 0,2 g iepriekš izžāvētā SPĒĒK un pārnesa to trijās 100 mL koniskās kolbās, ar Mora pipeti pievienoja 25 mL nātrija hlorīda šķīduma. Kolbas saturu karsēja uz elektriskās plītiņas 1 h. Tad kolbu atdzesēja un titrēja ar nostandartizēto nātrija hidroksīda šķīdumu fenolftaleīna klātbūtnē līdz nezūdošam sārtam krāsojumam. Titrēšanu atkārtoja vairākas reizes. Rezultāti attēloti 3.2. tabulā.

### 2.3. Membrānu pagatavošana

#### **Reaģenti:**

- ◇ Iegūtais SPĒĒK
- ◇ N,N-Dimetilformamīds (analītiski tīrs), ražotājs: Enola
- ◇ Cirkonija (IV) oksīds (5% ūdens šķīdums;  $\rho = 1,0358 \text{ g/mL}$ ; vidējais daļiņu izmērs:  $\leq 100 \text{ nm}$ ), ražotājs: Sigma-Aldrich

#### **Laboratorijas iekārtas, trauki un piederumi:**

- ◇ Magnētiskais maisītājs “Biosan MSH-300”. Sērijas. №: 01030214100272
- ◇ Analītiskie svāri “KERN ALS 220-4N”. Sērijas №: WL 083345 (max 220 g;  $\pm 0,1 \text{ mg}$ )
- ◇ Gaisa termostats “Mettler UN 55”
- ◇ Mērpipete 1 mL ( $\pm 0,03 \text{ mL}$ )
- ◇ Mora pipete 20 mL ( $\pm 0,03 \text{ mL}$ )
- ◇ Vārglāze 50 mL

- ◇ Plakana magnētiskā maisītāja ampula
- ◇ Petri trauki

**SPĒĒK membrāna ar 0% ZrO<sub>2</sub> saturu.** 50 mL vārglāzē ielēja 20 mL N,N-Dimetilformamīda, maisot un sildot tajā izšķīdināja uz analītiskiem svāriem nosvērto SPĒĒK. Labākai šķīdībai tika lietota ultraskaņas vanna “Selecta Ultrasons” un SPĒĒK membrāna tajā turēta 30 min. Pēc izšķīšanas SPĒĒK tika uzests uz Petri trauka un žāvēts gaisa temostatā 80 °C temperatūrā 3 dienas. Tika iegūta tīra SPĒĒK membrāna.

**SPĒĒK membrāna ar 1% ZrO<sub>2</sub> saturu.** 50 mL vārglāzē ielēja 20 mL N,N-Dimetilformamīda, maisot un sildot tajā izšķīdināja uz analītiskiem svāriem nosvērto SPĒĒK. Pēc SPĒĒK izšķīšanas tam pievienoja vajadzīga cirkonija dioksīda tilpuma. Maisīšanu un sildīšanu turpināja vēl 40 minūtes. Labākai šķīdībai tika lietota ultraskaņas vanna “Selecta Ultrasons” un SPĒĒK – ZrO<sub>2</sub> membrānas tajā turētas 30 min. SPĒĒK tika uzests uz Petri trauka un žāvēts gaisa temostatā 80 °C temperatūrā 3 dienas. Tika iegūta SPĒĒK membrāna, kas satur 1,0% ZrO<sub>2</sub>. Pārējas membrānas tika gatavotas pēc līdzīga principa. Membrānu pagatavošanai nepieciešamie dati ir attēloti 2.1. tabulā.

Nepieciešamo cirkonija dioksīda tilpumu aprēķina izmantojot vienādojumu (2.4.):

$$V_{ZrO_2} = \frac{100 \cdot \omega_{ZrO_2} \cdot m_{SPĒĒK}}{\omega_{0,ZrO_2} \cdot \rho_{ZrO_2} \cdot (100 - \omega_{ZrO_2})} \quad (2.4.)$$

kur  $\omega_{ZrO_2}$  – vajadzīgais cirkonija dioksīda saturs membrānā, %;

$\omega_{0,ZrO_2}$  – cirkonija dioksīda masas daļa ūdens šķīdumā (5%), %;

$m_{SPĒĒK}$  – SPĒĒK membrānas iesvars, g;

$\rho_{ZrO_2}$  – cirkonija dioksīda 5% ūdens šķīduma blīvums (1,0358 g/mL), g/mL.

2.1. tabula

### Membrānu pagatavošanai nepieciešamie dati

$m_{SPĒĒK}$ , g	$\omega_{ZrO_2}$ , %	$V_{ZrO_2}$ , mL
0,5040	0,0	-
0,4992	1,0	0,10
0,5153	3,0	0,30
0,5219	5,0	0,52
0,5010	7,0	0,73

## 2.4. DSC analīze

### *Laboratorijas iekārtas, trauki un piederumi:*

- ◇ Diferenciāli skenējošais kalorimetrs “SETARAM DSC131 EVO”. Sērijas №: LC18097
- ◇ Analītiskie svāri “KERN ALS 220-4N”. Sērijas №: WL 083345 (max 220 g; ± 0,1 mg)
- ◇ Alumīnijas tīgelīši
- ◇ Pincete

**Darba gaita:** Iegūto SPĒĒK membrānu sagrieza sīkos kvadrātiņos, lai tie pēc iespējas būtu vienāda forma un izmēra. Ar pinceti pārnesa parauga iesvaru alumīnijas tīgelītī, noslēdza ar vāciņu un ievietoja to kalorimetrā. Atgriezta nesējgāzes balona krānu, datorprogrammā “Data Acquisition” ierēgulēja nepieciešamos iestatījumus un uzsāka mērījumu.

Šī darba ietvaros tika mainīti tādi parametri, ka:

- Parauga sildīšanas-atdzesēšanas-sildīšanas cikla veikšana/neveikšana;
- Parauga iesvars;
- Izvērses/skenēšanas ātrums.

Tas tika darīts, izmantojot membrānu ar 0% ZrO<sub>2</sub> saturu un lai noskaidrotu labākus apstākļus, kuros noteikt T<sub>g</sub> paraugiem ar ZrO<sub>2</sub> nanodaļiņu piedevām.

DSC iekārtas iestatījumi ir aplūkoti 2.2. tabulā.

2.2. tabula

### DSC iekārtas iestatījumi

Sākuma temperatūra, °C	Temperatūras izvēršanas ātrums, K/min	Maksimālā temperatūra, °C	Izturēšanas temperatūra, °C	Izturēšanas laiks, min	Dzesēšanas temperatūras izvēršanas ātrums, K/min	Nesējgāze
40	10	250	160	10	99	Ar

Neveicot sildīšanu-atdzesēšanu un otrreizējas sildīšanu: paraugs tika uzskarsēts argona atmosfērā līdz 250 °C temperatūrai pie skenēšanas ātruma 10 K/min.

Veicot sildīšanās-atdzesēšanās-sildīšanas: paraugs tika uzskarsēts argona atmosfērā līdz 160 °C, izturēts šajā temperatūrā, atdzesēts līdz

Kā arī mērījumos izmantoja dažādus iesvarus (3 mg, 5 mg, 8 mg, 10 mg) un izvēršanas ātrumus (5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 30 K/min, 40 K/min, 50 K/min).

## 2.5. SPĒĒK membrānu virsmas pētījumi ar SEM

### *Laboratorijas iekārtas, trauki un piederumi:*

- ◇ Skenējošais elektronu mikroskops “Phenom Pro 800-07333”.  
Sērijas №: MVE0256851412. (Izšķirtspēja: 14 nm; digitālo attēlu detektēšana: augsti jūtīgs elektronu detektors; palielinājums: 80 – 130 000x)
- ◇ Pincete
- ◇ Oglekļa lente

***Darba gaita:*** Uz parauga turētāja uzlīmēja oglekļa lenti. Iegūto SPĒĒK membrānu sagrieza sīkos kvadrātiņos, tā lai parauga laukums nebūtu lielāks par turētāja virsmu. Uz oglekļa lentes uznesa membrānas paraugu, tā lai neveidotos gaisa burbuļi. Paraugu iestiprināja elektronu mikroskopā un veica virsmas pētījumus.

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVERTĒJUMS

#### 3.1. Poliēterēterketona modificēšana

Pēc PĒĒK sulfurēšanas reakcijas tika iegūts modificēts polimērs gaiši dzeltenīgā krāsā. Žavējot polimēru, tas kļūst ciets, brūngani-oranžīgā krāsā un pēc savas struktūras vizuāli būtiski atšķiras.



3.1. att. Iegūtais modificēts PĒĒK pirms žavēšanas



3.2. att. Iegūtais modificēts PĒĒK pēc žavēšanas

Pagatavotas SPĒĒK membrānas sanāca pietiekami vienmērīgās, caurspīdīgas un ar iedzeltenu toni. Vairākam membānam bija novērojami virsmas defekti – skrāpējumi, plaisi un burbuļi, ko sīkāk apskatīja SEM analizē. Iespējams, ka tie varēja rasties tāpēc, ka membrānu pagatavošanai tika izmantoti Petri trauku, kuru virsma varēja būt nelīdzeni. Tomēr, šie defekti netraucēja SPĒĒK membrānu īpašību tālākajiem pētījumiem.

#### 3.2. Titrimetriskā sulfonēšanas pakāpes noteikšana

Nātrija hidroksīda standartizēšanas rezultāti ir attēloti 3.1. tabulā. Tā kā gan standartnovirze, gan drošības intervāls ir 0,0% no rezultāta, var secināt, ka iegūtajiem rezultātiem ir augsta precizitāte un nātrija hidroksīda vidēja aritmētiskā koncentrācijas vērtība neienes kļūdu PĒĒK sulfonēšanas pakāpes aprēķinā.

3.1. tabula

NaOH standartizēšanas rezultāti

Nē	V <sub>NaOH</sub> , mL	C <sub>NaOH</sub> , mol·L <sup>-1</sup>	C <sub>NaOH,vid.</sub> , mol·L <sup>-1</sup>	Sn	DI
1.	23,35	0,0087	0,0087	0,0000	0,0000
2.	23,30	0,0087			
3.	23,30	0,0087			

PĒĒK pilnīga izšķīšana istabas temperatūrā tika panākta pēc 4 stundām. Sulfurēšanu veica paaugstinātā temperatūrā (60 °C) un sulfurēšanai tika izmantota 95%-97% koncentrēta sērskābe, lai nenotiktu tādas blakusreakcijas, kā degradācija un šķērssaistīšana, kas var notikt, lietojot 100% konc. sērskābi. [[24]] Tikai kad polimērs tiek pilnīgi izšķīdināts, tas sāka pilnīgi sulfurēties. Tomēr iespējams, ka maisīšana nebija pietiekami laba, jo bija grūti panākt, lai granulas nesalīptu kopā. Šī iemesla dēļ PĒĒK sulfurēšana varēja būt nepilnīga un tas varēja ienest kļūdu sulfonēšanas pakāpes noteikšanā. Sulfurēta poliēterēterketona titrēšanas rezultāti ir atspoguļoti 3.2. tabulā.

3.2. tabula

### 60 °C temperatūrā sulfonēta PĒĒK titrēšanas rezultāti

N <sup>o</sup>	m <sub>SPĒĒK</sub> , g	V <sub>NaOH</sub> , mL	c <sub>NaOH</sub> , mol·L <sup>-1</sup>	IEC, mmol·g <sup>-1</sup>	IEC <sub>vid.</sub> , mmol·g <sup>-1</sup>	DS, %	DS <sub>vid.</sub> , %
1.	0,2230	56,50	0,0087	2,20	2,21 ± 0,04	76,89	77,6 ± 1,6
2.	0,2029	52,00		2,23		78,17	
3.	0,2236	57,00		2,22		77,74	

Rezultāti tika iegūti pēc trim paralēlām titrēšanām. Tika noteikta SPĒĒK sulfonēšanas pakāpe (77,6%), aprēķināta standartnovirze (0,7%) un drošības intervāls (1,6%), izmantojot Stjudenta koeficientu  $t_{0,95,3} = 4,303$ .

Jonu apmaiņas kapacitāti aprēķina pēc (3.1.) vienādojuma:

$$IEC = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{m_{paraugs}} \cdot 10^3 = \frac{0,0087 \cdot 0,05650}{0,2230} \cdot 10^3 = 2,20 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \quad (3.1.)$$

kur  $n_{H^+}$  - no SPĒĒK polimēra atbrīvoto sulfongrupas H<sup>+</sup> jonu daudzums, mol;

$c_{NaOH}$  – nātrija hidroksīda šķīduma koncentrācija, mol/L;

$V_{NaOH}$  – titrēšanā izlietotā nātrija hidroksīda šķīduma tilpums, L;

$m_{paraugs}$  – parauga masa, g.

Sulfonēšanas pakāpes aprēķināšanai izmanto pārveidoto (3.2.) vienādojumu:

$$DS = \frac{N_{SPĒĒK}}{N_{SPĒĒK} + N_{PĒĒK}} = \frac{0,001 \cdot IEC}{0,001 \cdot IEC + \frac{1 - 0,001 \cdot IEC \cdot M_{SPĒĒK}}{M_{PĒĒK}}} = \frac{288 \cdot IEC}{1000 - 80 \cdot IEC} = \frac{288 \cdot 2,20}{1000 - 80 \cdot 2,20} = 76,89\% \quad (3.2.)$$

kur  $N_{SPĒĒK}$  – SPĒĒK polimēra molārāis daudzums;

$N_{PĒĒK}$  – PĒĒK polimēra molārāis daudzums;

$IEC$  – jonu apmaiņas kapacitāte, mmol/g;

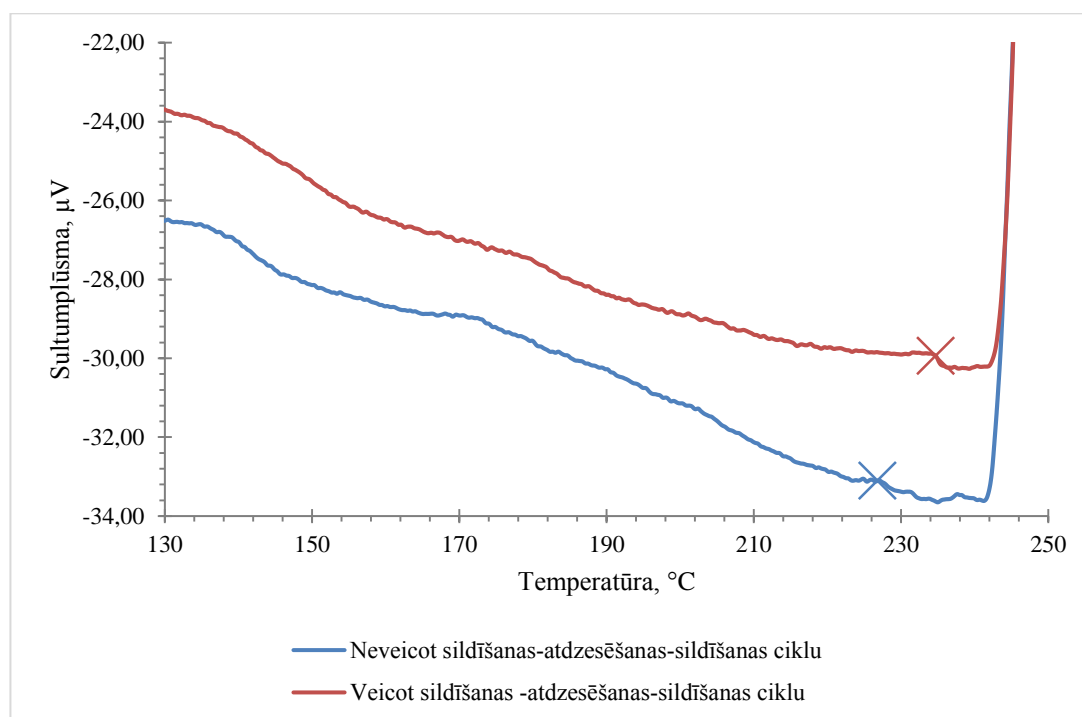
$M_{SPĒĒK}$  – SPĒĒK polimēra molmasa, g/mol;

$M_{PĒĒK}$  – PĒĒK polimēra molmasa, g/mol.

### 3.3. Difereciālā skenējošā kalorimetrija

Termiskā analīze ļauj noteikt membrānu  $T_g$ , to atkarību no  $ZrO_2$  satura membrānā, noteikt membrānu termisko stabilitāti atkarībā no  $ZrO_2$  satura membrānā, kā arī novērtēt ūdens saturu un citu vielu klātbūtni sintezētajās membranās. Liknēs polimēru  $T_g$  signālu maksimumi tiek apzīmēti ar X.

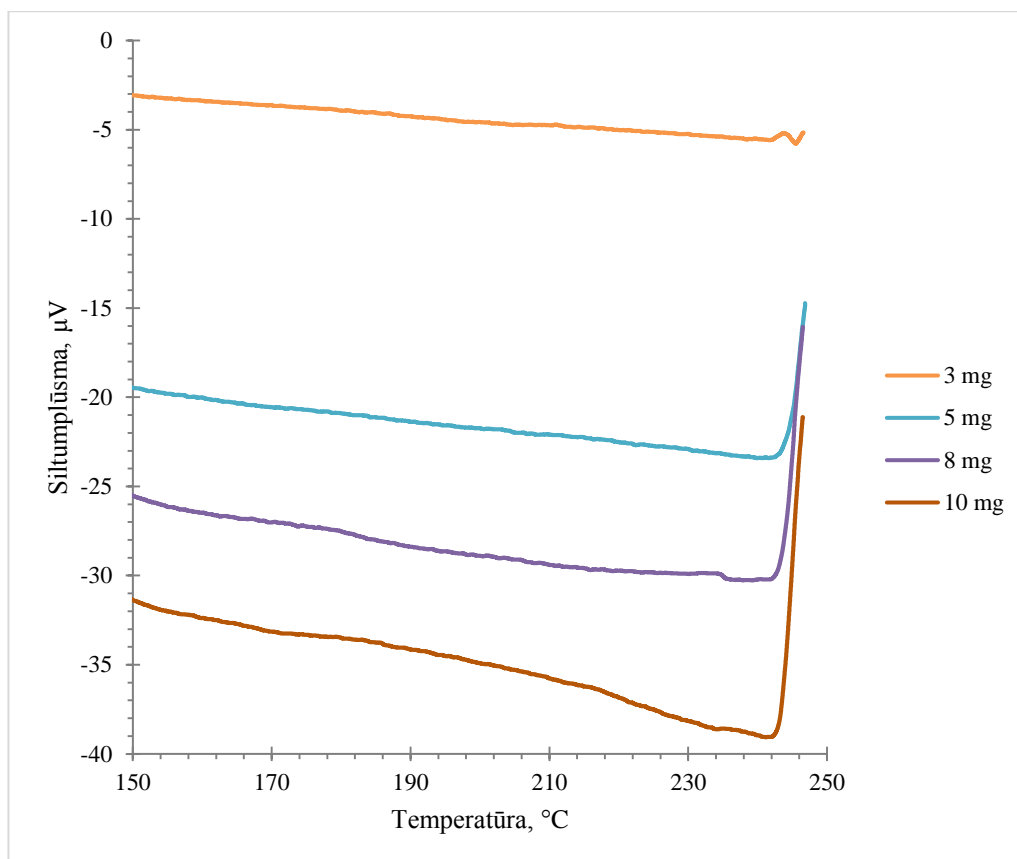
Vispirms vajadzēja noteikt, vai labākie rezultāti būtu sasniedzami, ja veic parauga sildīšanas-atdzesēšanas-sildīšana ciklu, kā to iesaka daudzas publikācijās. Šo mērījumu veica sekojoši: paraugu silda ar ātrumu 10 K/min no 40 °C līdz 160 °C, izotermiski iztur 160 °C temperatūrā 10 min, stauji atdzesē līdz 100 °C un silda otru reizi līdz 250 °C. Mērījumu rezultāti ir atspoguļoti 3.3. attēlā.



3.3. att. DSC līknes SPĒĒK membrānam ar 0%  $ZrO_2$  saturu

Apskatot 3.3. grafiku ir redzamas būtiskas atšķirības abos mērījumos. Paraugam, kuram neveica sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas ciklu ir novērojams entalpijas relaksācijas efekts. Pirmie izliekumi uz zilās līknes ir membrānā esošais šķīdinātājs un ūdens. Līkne ir nedaudz trokšņaina, iegūta  $T_g$  vērtība ir grūti interpretējama un ir zem sagaidāmas vērtības, kā arī mērījumu rezultāti neatkārtojas. Savukārt, paraugam, kuram tika veikts sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas cikls entalpijas relaksācijas efekts nav novērojams, līkne ir gludāka, mazāk trokšņaina un pīķis, kas atbilst polimēra stiklošanas temperatūrai ir skaidri saredzams, turklāt rezultāti atkārtojas ar kļūdu  $\pm 3$  °C.

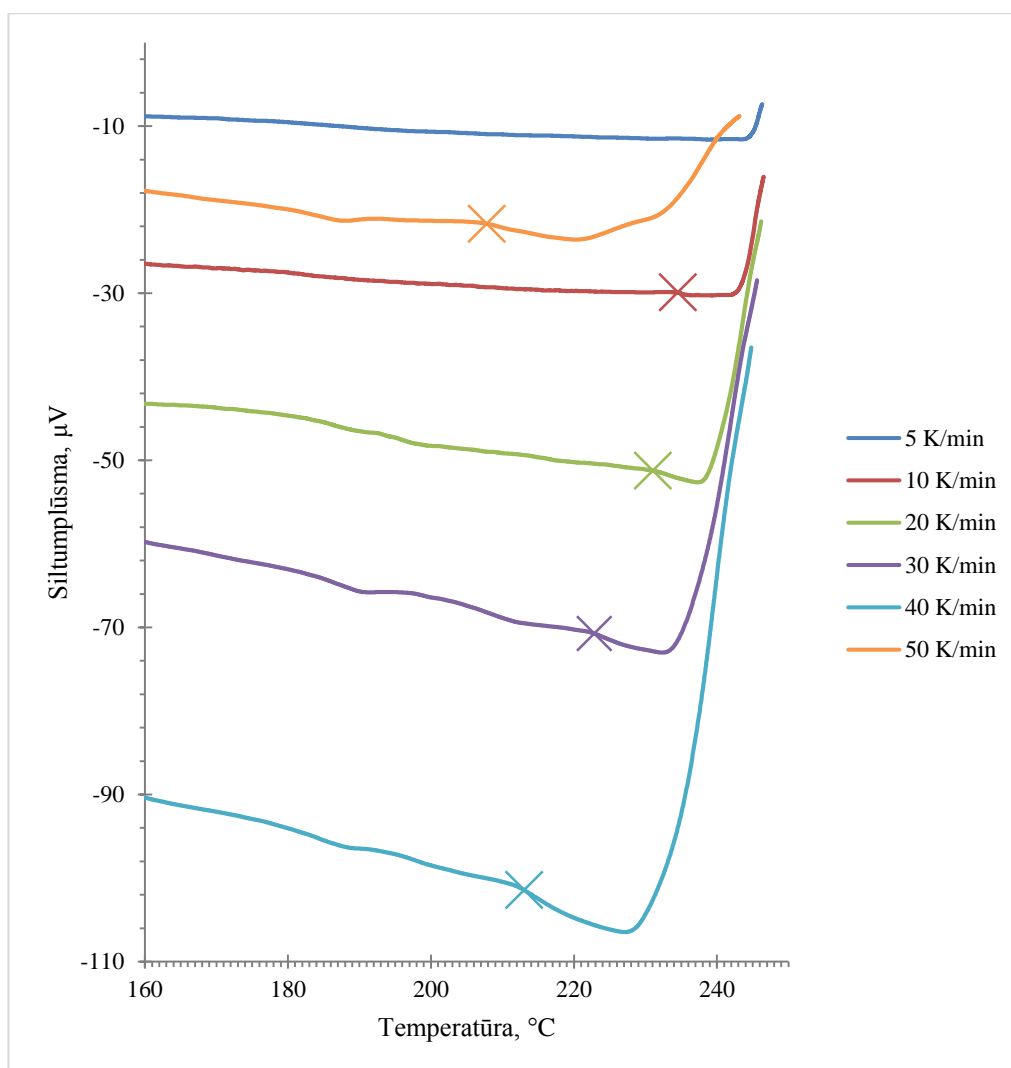
Nākamais uzdevums bija noteikt kā parauga iesvars ietekmēs rezultātu interpretējamību. Tika izvēlēti sekojoši iesvari: 3 mg, 5 mg, 8 mg un 10 mg un visiem paraugiem tika veikts sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas cikls.



#### 3.4. att. DSC līknes SPĒĒK membrānu ar 0% ZrO<sub>2</sub> saturu dažādiem iesvariem

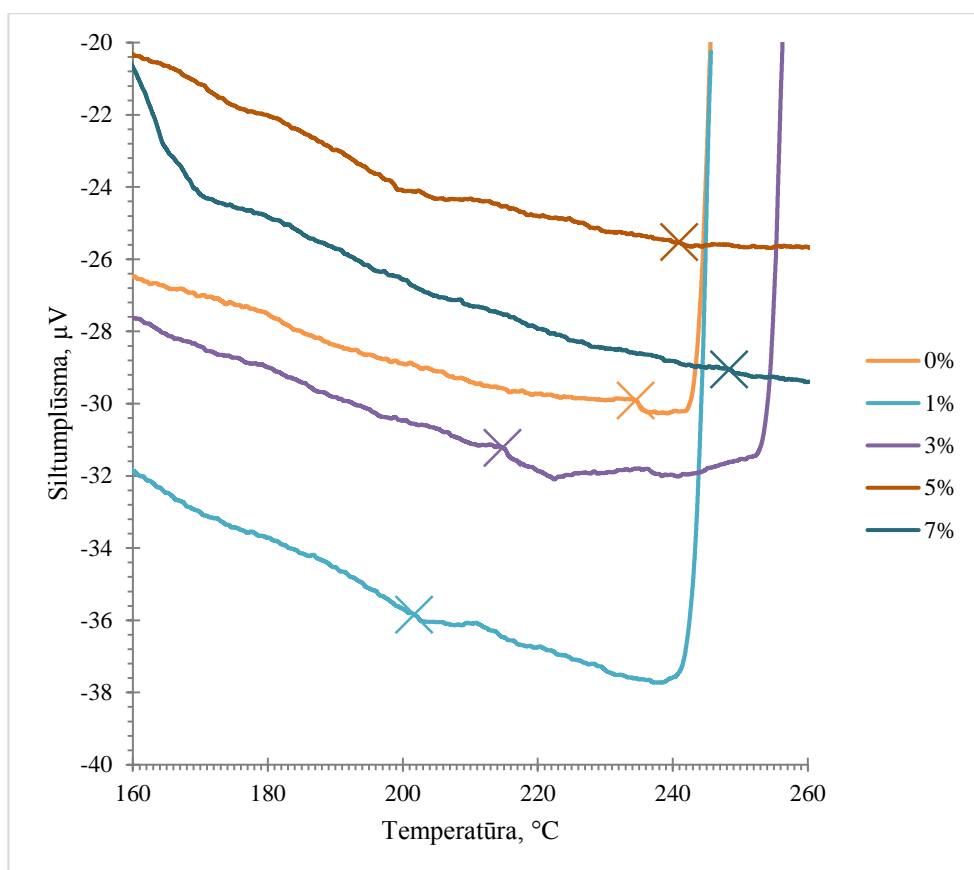
Izmantojot mērījumos paraugus ar maziem iesvariem iegūta DSC līkne ir diezgan trokšņaina un rezultāti praktiski nav interpretējami. Paraugam ar iesvaru 5 mg tika iegūta gludāka līkne, salīdzinot ar 3 mg iesvaru, bet signālu maksimums, kas atbilst stiklošanas temperatūrai nav saskatāms. Vislābāk  $T_g$  pīķis ir redzams paraugam ar iesvaru 8 mg, to arī vienkāršāk izmantot, jo mērījumos izmantotos alumīnijas tīģeļšos bieži vien sagādāja grūtības ielikt visu paraugu.

Beidzot, tika noteikta izvēršes/skenēšanas ātruma ietekme uz DSC rezultātiem. Literatūra tika minēts, ka uzticami rezultāti sasniedzami ar skenēšanas ātrumiem līdz 60 K/min. Mērījumi tika veikti pie sekojošiem izvēršes ātrumiem: 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 30 K/min, 40 K/min un 50 K/min.



**3.5. att. DSC līknes SPĒĒK membrānu ar 0% ZrO<sub>2</sub> saturu pie dažādiem skenēšanas ātrumiem**

Mērījumu pie izvēršes ātruma 5 K/min rezultātā bija iegūtas trokšņainas līknes (grafika izmēra dēļ trokšņu šeit neredz). T<sub>g</sub> pīķa maksimums nav skaidri redzams, to nav iespējams noteikt. Kā arī, eksperiments pie tik mazā izvēršes ātruma ir laikietilpīgs – viens mērījums aizņem līdz 2 h. Jo lielāks ir izvēršes/skenēšanas ātrums, jo mazāk laika jāpaterē uz vienu mērījumu. Bet ir novērojama tendence, ka līdz ar skenēšanas ātrumu palielināšanos, signālu maksimumi nobīdās uz mazāko temperatūras pusi. Šie rezultāti nesakrīt ar literatūrā dotajiem un līdz ar to bija pieņemts, ka T<sub>g</sub> noteikšanai SPĒĒK membrānām, kas impregnētas ar ZrO<sub>2</sub> nanodaļiņam, tiks veikts sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas cikls, izmantots paraugs ar 8 mg iesvaru, mērījumi tiks veikti pie skenēšanas ātruma 10 K/min.



3.5. att. DSC līknes SPĒĒK membrānām ar dažādu ZrO<sub>2</sub> saturu

3.3. tabula

T<sub>g</sub> noteikšanas rezultāti SPĒĒK/ZrO<sub>2</sub> membrānām

ZrO <sub>2</sub> saturs, %	T <sub>g</sub> , °C	Sn	DI
0	201,7	1,6	4,0
1	214,8	1,3	3,2
3	234,5	0,6	1,4
5	240,9	0,9	2,2
7	248,3	0,6	1,4

Ir novērojama neorganiskās fāzes ietekme uz SPĒĒK polimēru. Jo lielāks ir ZrO<sub>2</sub> saturs polimērā, jo lielākā ir T<sub>g</sub>. Tā kā cirkonijs mijiedarbojas ar polimēru tā sulfonētajās daļās (materiāla amorfā daļā), to mobilitāte samazinās, palielinot T<sub>g</sub> vērtību. Sildot membrānas virs 260 °C, tie sadalās. Tomēr membrānas ar lielāko cirkonija dioksīda saturu rāda labāku termisko stabilitāti.

SPĒĒK membrānai ar 0%  $ZrO_2$  saturu un  $DS = 77,6\%$  stiklošanās temperatūra sanāca  $T_g = 201,7 \pm 4$  °C. Iegūta vērtība nedaudz atšķirās no literatūrā dotājiem. Publikācijā [19, 97. lpp] SPĒĒK polimēru membrānai ar  $DS = 77\%$   $T_g = 220,2$  °C, bet publikācijā [6, 191. lpp] pie  $DS = 80\%$   $T_g = 217$  °C. Tomēr, tajos nav minēts vai paraugi, kuriem noteica  $T_g$  bija termiski priekšapstrādāti un vai tika veikts sildīšanas-atdzesēšanas-sildīšanas cikls. Diemžēl, vēl nav publicēti pētījumi, kuros tiek aprakstīta cirkonija oksīda nanodaļiņu ietekme uz SPĒĒK membrānu stiklošanās temperatūru, līdz ar to iegūtos rezultātus membrānam impregnētam ar nanodaļiņam nav ar ko salīdzināt.

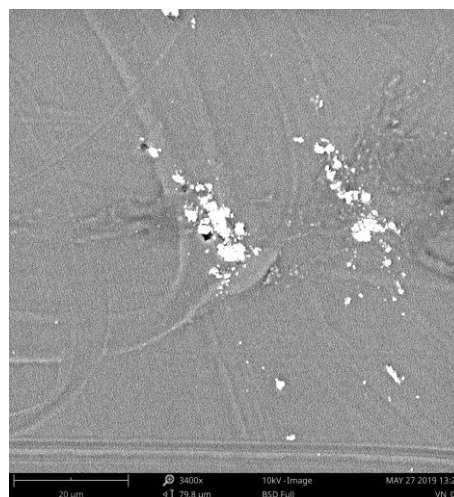
Iespējams, ka tikai ar sildīšanas-atdzesēšanas-sildīšanas ciklu nepietiek un jāveic arī paraugu termiskā priekšapstrāde. Pastāv varbūtība, ka pat izturējot paraugu 160 °C temperatūrā 10 min ne viss ūdens un šķīdinātājs ir iztvaikojis no membrānam un šīs vielas darbojas kā plastifikatori (pazemina polimēru  $T_g$ ). Jāņem vērā arī, ka stiklošanās parēja ir process, kas notiek temperatūrā intervālā. Arī parauga formai un membrānu homogenitātei ir nozīme. Bija grūti sagriezt membrānu tā, lai visu iesvaru ietilpītu tīgēļī un pie tam nodrošinātu lai paraugs ar visam savam malas pieskārtos tīgēļa virsmai. Turklāt, dažādās membrānas impregnētas ar  $ZrO_2$  nebija homogēnas, kas varēja ietekmēt rezultātu, jo grūti spriest par sastāvu tajā membrānas daļa, no kuerienes ņemts paraugs DSC mērīšanai. Membrānu homogenitātes pētījumi ar skenējošu elektronu mikroskopiju ir aprakstīti tālāk.

### **3.4. SPĒĒK membrānu virsmas analīze ar SEM**

Skenējošā elektronu mikroskopijas analīze tika veikta iegūtājam membrānam, lai novērtētu to morfoloģijas un struktūras kvalitāti. Šī metode ļauj noskaidrot kā  $ZrO_2$  nanodaļiņas ir izvietojušās membrānā, vai tie iekļaujas membrānas struktūrā, vai paliek uz membrānas virsmas, kā arī novērtēt cik homogēnā ir daļiņu izkliede membrānā. Tas ir īpaši svarīgi, lai būtu iespējams novērtēt pagatavoto membrānu kvalitāti un ja nepieciešams, veikt uzlabojumus PĒĒK modificēšanās un membrānu pagatavošanās procesos.

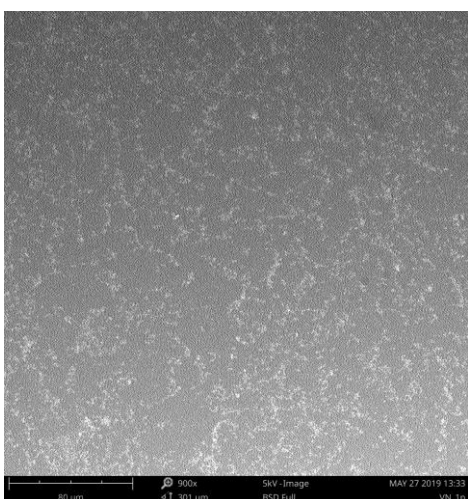


3.7. att. SPĒĒK membrānas ar 0% ZrO<sub>2</sub> saturu virsmas topogrāfija

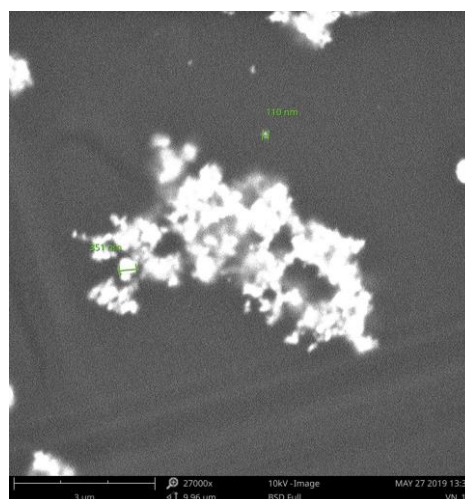


3.8. att. SPĒĒK membrānas ar 0% ZrO<sub>2</sub> saturu virsma

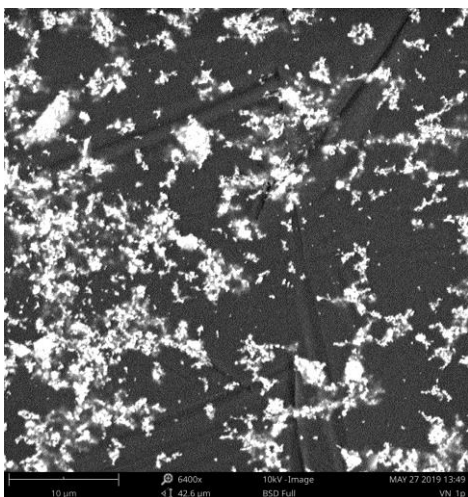
Aplūkojot SPĒĒK membrānas ar 0% ZrO<sub>2</sub> nanodaļiņu saturu virsmu, tiek konstatēts, ka iegūtai membrānai ir neviendabīga virsma un tajā struktūrā ir novērojamas atsevišķas mikrodaļiņas. Neviendabīga membrānas virsma varēja veidoties, jo membrānu pagatavošanai izmantotas Petri trauciņi varēja būt ar skrāpējumiem. Mikrodaļiņu izmēri variē no ~ 5 μm līdz 15 μm. Tas varētu būt gaisā esošie pūteklī, kas membrānā tika ienesti vai nu PĒĒK modificēšanas procesā, vai nu SPĒĒK membrānu pagatavošanas laikā. No tā izriet, kā turpmākajos pētījumos, polimēra modificēšanu un membrānu pagatavošanu nepieciešams realizēt telpā bez pūteklīem gaisā, lai iegūtu kvalitatīvākas membrānas.



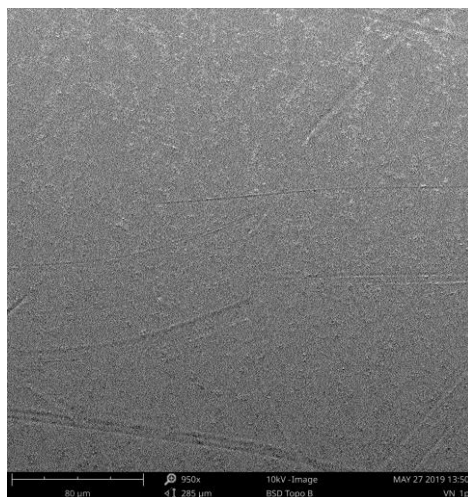
3.9. att. SPĒĒK membrānas ar 1% ZrO<sub>2</sub> saturu virsma



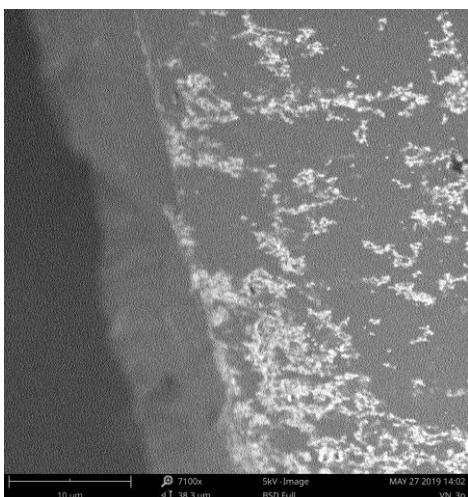
3.10. att. SPĒĒK membrānas ar 1% ZrO<sub>2</sub> saturu virsma



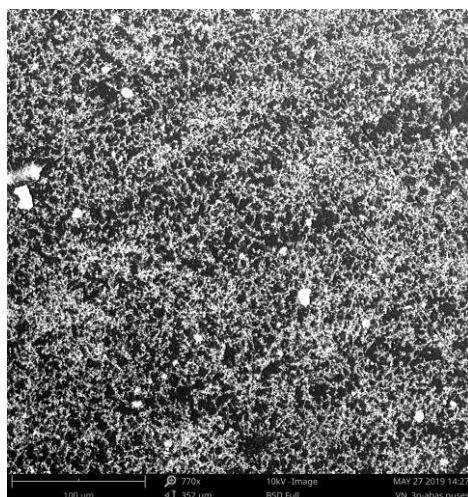
3.11. att. SPĒĒK membrānas ar 1% ZrO<sub>2</sub> saturu virsma



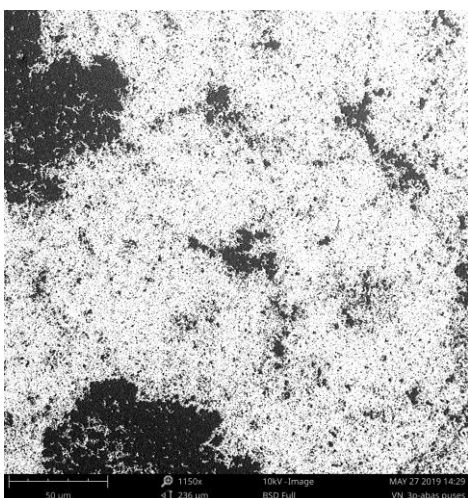
3.12. att. SPĒĒK membrānas ar 1% ZrO<sub>2</sub> saturu virsmas topogrāfija



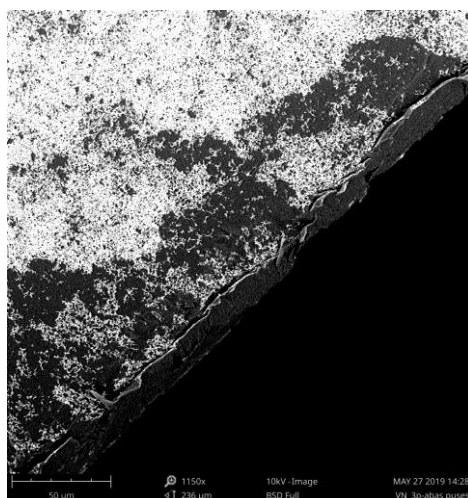
3.13. att. SPĒĒK membrānas ar 3% ZrO<sub>2</sub> saturu šķērsgriezums (no augšas)



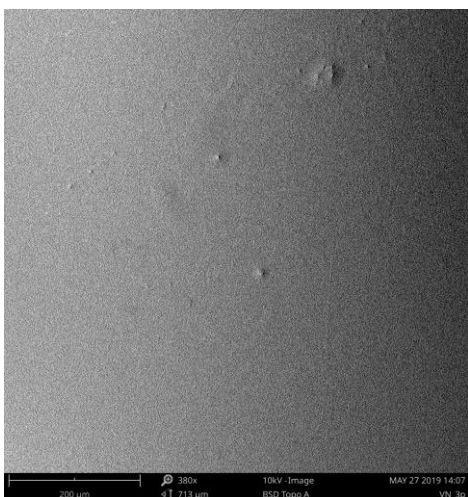
3.14. att. SPĒĒK membrānas ar 3% ZrO<sub>2</sub> saturu virsma (no augšas)



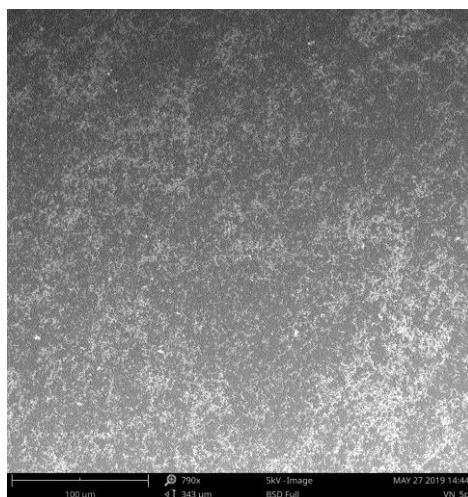
3.15. att. SPĒĒK membrānas ar 3% ZrO<sub>2</sub> saturu virsma (no apakšas)



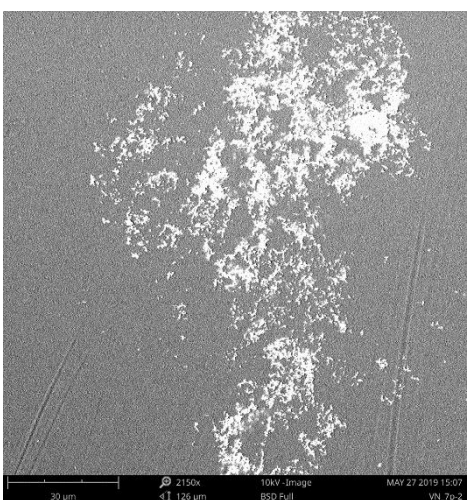
3.16. att. SPĒĒK membrānas ar 3% ZrO<sub>2</sub> saturu šķērsgriezums (no apakšas)



**3.17. att. SPĒĒK membrānas ar 3% ZrO<sub>2</sub> saturu virsmas topogrāfija**



**3.18. att. SPĒĒK membrānas ar 5% ZrO<sub>2</sub> saturu virsma**



**3.19. att. SPĒĒK membrānas ar 7% ZrO<sub>2</sub> saturu virsma**

Visām membrānām ar ZrO<sub>2</sub> nanodaļiņu piedevām uz virsmas ir novērojamas vienāda tipa lodveida daļiņas. Apskatot membrānu šķērsriezumu (skat. 3.13. un 3.16. attēlus), tika konstatēts, ka nanodaļiņas neiekļaujas membrānu struktūrā, bet paliek uz membrānu virsmas. Pie tam, lielāka daļa nanodaļiņu atrodas uz membrānas apakšas – kur membrāna bija saskarē ar Petri tauka virsmu. Tas var būt izskaidrojams, ar to, ka tika izmantots nevis nanodaļiņu mikropulveris, bet gan 5% ūdens šķīdums. Membrānu pagatavošanai tika izvēlēts DMF kā šķīdinātājs, to blīvums ir mazāks par ūdens blīvumu, tāpēc ūdens slānis atradīsies apakšā. Tiek novērota nanodaļiņu aglomerācija – asambleju veidošanās suspensijā – mehānisms, kas izraisa koloidālo sistēmu destabilizāciju. Šajā procesā šķīdumā izkliedētās daļiņas pieliekas viens otram (pateicoties Van der Vālsa spēkiem starp daļiņām) un spontāni veido neregulāras daļiņu klasterus vai agregātus. Līdz ar nanodaļiņu procentuālo saturu pieaugumu membrānā, šo daļiņu izkliede kļūst arvien nevienmērīgā. Tas var būt izskaidrojams ar to, ka liela nanodaļiņu virsmas

un tilpuma attiecība nodrošina ļoti augstu virsmas enerģiju. Lai samazinātu virsmas enerģiju, notiek nanodaļiņu aglomerācija.

Uz pagatavoto SPĒĒK membrānu virsmas ir novērojami tādi strukturāli defekti, kā mikroplaisas, skrāpējumi un poras (piem. 3.12. un 3.17. attēlos). Membrānu virsmas mikroplaisas varēja rasties, jo membrānu pagatavošanai izmantotie Petri trauki nebija pietiekami gludi, kā arī membrānu atdalīt no Petri trauka ir ne visai vienkārši, nesaskrāpējot to virsmu ar pinceti. Poras un/vai burbuļi varēja rasties šķīdinātājam (DMF) iztvaikojot.

Izvērtējot iegūtos datus no SEM analīzes, vislābākas membrānas izdevušas ir membrānas ar 1% un 3%  $ZrO_2$  saturu. To virsmās defekti ir minimāli, salīdzinot ar pārējam membrānam, nenovēro lielus skrāpējumus vai poras no šķīdinātāja, kā arī nanodaļiņu izkliede tajos ir visvienmērīgā.

## SECINĀJUMI

1. SPĒĒK membrānu ar dažādu cirkonija dioksīda saturu stiklošanās temperatūras ir temperatūras intervālā no 215 līdz 250 °C.
2. Palielinoties ZrO<sub>2</sub> nanodaļiņu saturam membrānā, pieaug to stiklošanās temperatūra.
3. Šķīdinātāja vai ūdens klātbūtne membrānā samazina stiklošanās temperatūras.
4. Precīzākai stiklošanas temperatūras noteikšanai jāveic parauga termiskā priekšapstrāde un jāizmanto sildīšanas-atdzesēšanas-sildīšanas ciklu.
5. Liels cirkonija dioksīda saturs membrānā padara to trauslāku.
6. Jo lielāks ir ZrO<sub>2</sub> nanodaļiņu saturs membrānā, jo nevienmērīgāka ir nanodaļiņu izkliede.
7. SPĒĒK membrānās notiek ZrO<sub>2</sub> nanodaļiņu aglomerācija.
8. ZrO<sub>2</sub> nanodaļiņas neiekļaujas membrānas struktūrā, bet paliek uz membrānas virsmas.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] M.-K. Park, S.-J.; Seo, *Element and Processing. Interface Science and Technology*. 2011.
- [2] “Unfilled PEEK Properties.” <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Unfilled-PEEK>. [skatīts 16.04.2019 ].
- [3] Inamuddin and M. Luqman, “Ion exchange technology I: Theory and materials,” *Ion Exch. Technol. I Theory Mater.*, vol. 12, pp. 437–451, 2012.
- [4] “PEEK: Description and Uses - Craftech Industries - High-Performance Plastics.” <http://www.craftechind.com/peek-description-uses/>. [skatīts 21.04.2019].
- [5] R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, and X. Feng, “Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 11, pp. 2651–2660, 2001.
- [6] S. M. J. Zaidi, “Polymer Sulfonation – A versatile Route to prepare proton -conducting membrane material for advanced technologies: صلاحة – صلاحة,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 28, pp. 183–194, 2003.
- [7] H. Luo, “Proton conducting polymer composite membrane development for Direct Methanol Fuel Cell applications,” 2008.
- [8] L. G. Da Trindade *et al.*, “Influence of ionic liquids on the properties of sulfonated polymer membranes,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 3, pp. 648–654, 2014.
- [9] S. . M. J. A. Parnian, M. J.; Gashoul, F.; Rowshanzamir, “Proton exchange membrane from SPEEK with high degree of sulfonation: Physicochemical and proton conductivity properties,” 2015.
- [10] P. Bhavani and D. Sangeetha, “Proton conducting composite membranes for fuel cell application,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14858–14865, 2011.
- [11] R. S. L. Yee, K. Zhang, and B. P. Ladewig, “The effects of sulfonated poly(ether ether ketone) ion exchange preparation conditions on membrane properties,” *Membranes (Basel)*, vol. 3, no. 3, pp. 182–195, 2013.
- [12] F. G. Wilhelm, I. G. M. Pünt, N. F. A. Van Der Vegt, H. Strathmann, and M. Wessling, “Cation permeable membranes from blends of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone),” *J. Memb. Sci.*, vol. 199, no. 1, pp. 167–176, 2002.

- [13] N. Abu-Thabit, "Hypercrosslinked Sulfonated (poly ether ether ketone) Polyelectrolyte Membranes for Fuel Cells Applications," p. d007, 2014.
- [14] C. A. Kawaguti, "New hybrid proton conducting zirconium oxide-SPEEK membranes for direct ethanol fuel cell," no. 1, p. 2002, 2002.
- [15] F. Gao, Ed., *Advances in polymer nanocomposites: types and applications*. Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [16] S. Rowshanzamir, "Physical and electrochemical investigation of SPEEK/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite membrane for PEMFC applications," no. February, 2016.
- [17] J. Rieger, "The glass transition temperature T<sub>g</sub> of polymers — Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum)," vol. 20, pp. 199–204, 2001.
- [18] A. Hammer *et al.*, "Thermal Analysis of Polymers Selected Applications," *Mettler Toledo*, pp. 1–40, 2008.
- [19] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 229, no. 1–2, pp. 95–106, 2004.
- [20] A. Noshay and L. M. Robeson, "Sulfonated polysulfone," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 7, pp. 1885–1903, 1976.
- [21] "Scanning Electron Microscopy - Nanoscience Instruments." [Online]. Available: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>. [Accessed: 28-May-2019].
- [22] B. Voutou, E.-C. Stefanaki, and K. Giannakopoulos, "Electron Microscopy: The Basics," *Phys. Adv. Mater. Winter Sch.*, p. 11, 2008.
- [23] "Scanning Electron Microscopy (SEM)." [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html). [skatits 22.05.2019].
- [24] N. Intaraprasit and P. Kongkachuichay, "Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)/Analcime composite membrane for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 42, no. 1, pp. 190–195, 2011.

## PATEICĪBAS

Vēlos izteikt pateicību tiem, kas man palīdzēja šī bakalaura darba izstrādē. Bez šo cilvēku padoma un atbalsta darba izstrāde būtu ievērojami grūtāka.

Īpaši pateicos darba vadītājam, asoc. prof. Guntaram Vaivaram par sniegto atbalstu un metodiskiem norādījumiem visa bakalaura darba izstrādes laikā.

Izsaku pateicību LU Ķīmijas fakultātes pētniekiem un darbiniekiem: Mārtai Kānei un Mārai Feldmanei par sniegto iespēju veikt PĒĒK modificēšanu laboratorijā, kā arī padomiem un operatīvu problēmu novēršanu.

Tāpat vēlos izteikt pateicību LU Cietvielas fizikas institūta izpetes laboratoriju pētniekiem un darbiniekiem: Eināram Sprūģim un Denisam Fedorenko par darbam noderīgiem padomiem.

Paldies par atbalstu un padomiem visiem, kuri man to snieguši un jūtās šīm sarakstam piederīgi.

Visbeidzot, milzīgi liels paldies manai ģimenei, kura ir sniegusi nenovērtējamo atbalstu man grūtā laikā.

Bez Jums un Jūsu atbalsta un pretimnākšanas es to nebūtu paveikusi. Paldies!

Bakalaura darbs „Cirkonija oksīda nanodaļiņu ietekme uz sulfurēta poli(ēter ēter ketona) membrānu stiklošanās temperatūru” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

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

Autors: Viktorija Novikova \_\_\_\_\_  
(paraksts) (atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: asoc. prof. Dr. ķīm. Guntars Vaivars \_\_\_\_\_  
(paraksts) (datums)

Recenzents: prof. Dr. chem. Andris Actiņš \_\_\_\_\_  
(paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: 29.05.2019.

Dekāna pilnvarotā persona: Anda Prikšāne \_\_\_\_\_  
(paraksts) (datums)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē: \_\_\_\_\_

Protokols Nr. \_\_\_\_\_

Komisijas sekretāre: \_\_\_\_\_  
(paraksts) (datums)