

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**MEHĀNISKO ĪPAŠĪBU NOTEIKŠANA POLI (ĒTER
ĒTER KETONA) MEMBRĀNĀM AR DAŽĀDĀM
SULFONĒŠANAS PAKĀPĒM**

BAKALaura DARBS

Autors: **Giorgi Muškudiani**

Studenta apliecības nr.: gm14010

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

RĪGA

2017

ANOTĀCIJA

Mehānisko īpašību noteikšana poli (ēter ēter ketona) membrānām ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm. Muškudiani G.; zinātniskais vadītājs: Dr. ķīm. asoc. prof. Vaivars, G. Bakalaura darbs, 38 lappuses, 15 attēli, 6 tabulas, 30 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Šajā darbā tika apskatīta PĒĒK sulfonēšana, membrānu izgatavošana un lietošanas iespējas. Tika veikts SPĒĒK membrānu mehāniskās izturības tests. SPĒĒK membrānām tika veikta rentgendifraktometriskā analīze un termogravimetriskā analīze.

PĒĒK, SPĒĒK, SULFONĒŠANA, SPĒĒK MEMBRĀNAS, MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS, RENTGENDIFRAKTOMETRIJA, TERMOGRAVIMETRIJA.

ABSTRACT

Determination of mechanical properties of poly(ether ether ketone) membranes with different degree of sulfonation. Mushkudiani G.; supervisor Dr. chem. asoc. prof. Vaivars, G. Bachelor's thesis, 38 pages, 15 figures, 6 tables, 30 literature references. In latvian

In this work is speaked about PEEK sulfonation, membranes preparation and it application possibilities. Was maked SPEEK membranes mechanical stability test. SPEEK membranes where analised by XRD and thermogravimetric analysis methods.

PEEK, SPEEK, SULFURATION, SPEEK MEMBRANES, MECHANICAL PROPERTIES, X -RAY DIFRACTION, THERMOGRAVIMETRY.

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1. PĒĒK	7
1.2. PĒĒK sulfonēšanas iespējas	8
1.3. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar titrēšanas metodi	10
1.4. Sulfonēšanas reakcijas ātruma konstantes noteikšana	12
1.5. SPĒĒK membrānas	13
1.6. SPĒĒK membrānu izmantošana degšūnās	14
1.7. SPĒĒK membrānu mehāniskās īpašības	15
1.8. SPĒĒK membrānu rentgendifraktometriskā analīze	16
1.9. SPĒĒK membrānu termogravimetriskā analīze	17
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	18
2.1. SPĒĒK sintēze	18
2.2. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar titrēšanas metodi	19
2.3. SPĒĒK membrānu izgatavošana	20
2.4. SPĒĒK membrānu mehānisko īpašību noteikšana	20
2.5. Rentgendifraktometriskā SPĒĒK membrānu analīze	21
2.6. Termogravimetriskā SPĒĒK membrānu analīze	21
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	23
3.1. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana	23
3.2. Membrānu izgatavošana	26
3.3. SPĒĒK membrānu mehānisko īpašību noteikšana	26
3.4. SPĒĒK membrānu rentgendifraktometriskā analīze	29
3.5. SPĒĒK membrānu termogravimetriskā analīze	30
SECINĀJUMI	33
PATEICĪBAS	34
LITERATŪRAS AVOTI	35

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

PĒĒK – poli (ēter ēter ketons).

SPĒĒK – sulfonētais poli (ēter ēter ketons).

SP – sulfonēšanas pakāpe.

IEC – jonu apmaiņas kapacitāte.

t – laiks.

DMF – dimetilformamīds.

TGA – termogravimetriskā analīze.

XRD – rentgendifraktometriskā analīze.

atm – atmosfēras.

SO₃H – sulfongrupa.

IEVADS

Protonu apmaiņas membrānu degšūna tiek uzskatīta par daudzsološu tehnoloģiju tīras un efektīvas enerģijas ražošanai divdesmit pirmajā gadsimtā [13]. Šajā degšūnā izmanto membrānas no polimēriem, kuri spēj vadīt strāvu [18]. Klasiskās membrānas protonu vadošo membrānu degšūnās ir Nafiona membrānas, bet SPĒĒK polimēram piemīt līdzīgas īpašības, kā Nafionam un tas ir lētāks [14]. SPĒĒK membrānas ir piemērotas, lai tās varētu izmantot degšūnās, jo tām piemīt augstā mehāniskā izturība. Ūdeņraža degšūnā membrāna darbības procesā tiek pakļauta lielam spiedienam 2 – 3 atm. Lai membrāna varētu to izturēt, tai ir jābūt pietiekami mehāniski izturīgai [13, 25].

SPĒĒK membrānām mainās īpašības, mainoties sulfonēšanas pakāpei [14]. Tāpēc ir svarīgi izpētīt SPĒĒK membrānu mehāniskās īpašības atkarībā no sulfonēšanas pakāpes, lai varētu noteikt optimālo sulfonēšanas pakāpi, pie kuras membrānu mehāniskās un citas īpašības būtu piemērotākas degšūnas darbībai. Membrānu mehāniskās īpašības izpēte ļauj raksturot iespējamās membrānas šķērssaistīšanās [13].

Darba mērķis:

Iepazīties ar SPĒĒK membrānu izgatavošanas metodēm, mehāniskajām īpašībām un pielietošanas iespējām.

Darba uzdevumi:

1. Izpētīt literatūru par PĒĒK, SPĒĒK membrānu izgatavošanu un īpašībām.
2. Veikt PĒĒK sulfonēšanu, lai iegūtu polimerus ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm.
3. Raksturot sulfonēšanas reakcijas kinētiku, nosakot reakcijas ātruma konstanti.
4. Izgatavot SPĒĒK membrānas ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm.
5. Izpētīt SPĒĒK membrānu mehāniskās īpašības, nosakot tecēšanas robežspriegumu, veicot raušanas testu.
6. Veikt SPĒĒK membrānām rentgendifraktometrisko analīzi
7. Veikt SPĒĒK membrānām termogravimetrisko analīzi.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. PĒĒK

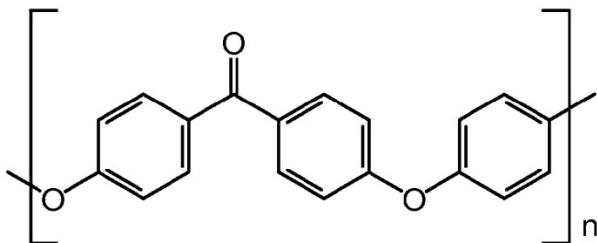
PĒĒK - poli(ēter ēter ketons) – pēc IUPAC nomenklatūras poli(oksi-1,4-fenilēnoksi-1,4-fenilēnkarbonill-1,4-fenilēns). Tas ir puskrīstālisks materiāls, kas ir mehāniski un termiski izturīgs, kā arī ķīmiski izturīgs, kas tieši padarīja to par vienu no populārākajiem polimērmateriāliem šodien [3]. 1.1 tabulā ir pieejami dati no literatūras avota par PĒĒK parametriem [4]:

1.1 tabula

PĒĒK parametri

Parametrs	Vērtība
Blīvums	1,3 g/cm ³
Kušanas temperatūra	343 ⁰ C
Junga modulis	4,0 GPa
Relatīvais trūkšanas pagarinājums	43%
Lieces izturība	150 MPa
Stiklošanas temperatūra	240 ⁰ C
Stiepes izturība	97 MPa
Ūdens absorbcija pēc 24 stundām	0,3%

Attēlā 1.1. ir parādīts PĒĒK polimēra elementārposms.

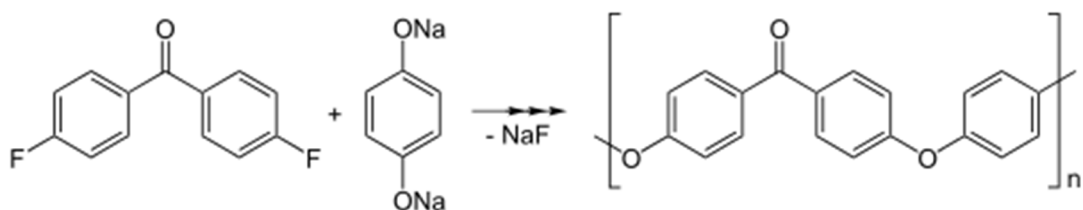


1.1. att. PĒĒK elementārposms [7]

PĒĒK raksturojums:

- Augstā maksimāli pieļaujamā darba temperatūra gaisā (250⁰C pie pastāvīgās slodzes, līdz 310⁰C pie īslaicīgās slodzes).
- Augstā mehāniskā izturība un cietība arī pie paaugstinātām temperatūrām.
- Augstā ķīmiskā izturība.
- Izturīgs pret gamma un rentgenstarojumu.
- Slikti aizdegās un degot izdala maz dūmu [3].

Attēlā 1.2. ir parādīta PĒĒK polimēra sintēzes reakcija.



1.2. att. PĒĒK sintēzes reakcija [3]

PĒĒK pielietojums: Plaši tiek izmantots mehānismos, kur ir vajadzīgā liela mehāniskā izturība. Plaši ar detaļām no poli (ēter ēter ketona) aizstāj metāliskās detaļas, piemēram sūkņos, gultņos. No PĒĒK taisa karstumizturīgus izolatorus un detaļas, kas darba procesā saskarās ar verdošo ūdeni un tvaikiem [3].

1.2. PĒĒK sulfonēšanas iespējas

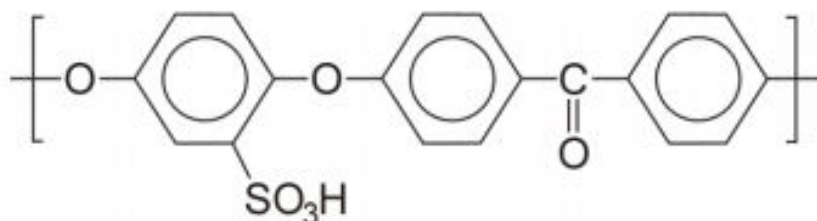
PĒĒK sulfonēšanu var veikt ar dažādiem reaģentiem un pie dažādiem apstākļiem. Optimālā PĒĒK sulfonēšana ir ar koncentrētu sērskābi pie 60⁰C žāvēšanas skapī (kā tas tika noteikts kursa darbā). Šajā temperatūrā reakcija notiek pietiekami ātri un par 9 stundām var nosulfonēt PĒĒK līdz SP=0,85. Reakcijas ātrums nav pārāk liels, kas ļauj labi izpētīt PĒĒK sulfonēšanas reakcijas kinētiku, kā arī apmēram prognozēt parauga sulfonēšanas pakāpi pēc noteikt laika [20].

Koncentrētā sērskābe tika izvēlēta par sulfonēšanas aģentu vienkāršas reakcijas dēļ. Ir zināms, ka reakcijas rezultātā nenotiks polimēra degradācija un ir maza iespējamība, ka notiks nevajadzīgās blakusreakcijas. Tomēr ar koncentrēto sērskābi ir iespējams sulfonēt PĒĒK tikai līdz SP= 0,9.

Lai sasniegtu lielāko sulfonēšanas pakāpi PĒĒK sulfonēšanai var izmantot arī citus agresīvākus aģentus, piemēram hlorsulfonskābi, bet tad būs jāstrādā stipri agresīvā vidē un nebūs garantijas, ka nenotiks nevajadzīgas blakusreakcijas.

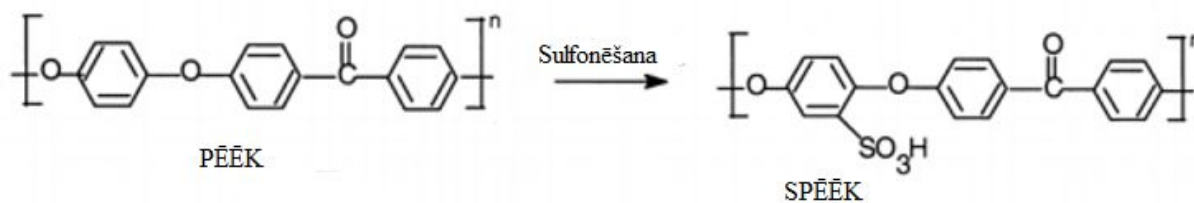
PĒĒK sulfonēšanu parasti veic pie istabas temperatūras, bet tad reakcija notiek lēni, PĒĒK slikti šķīst sērskābē un sulfonēšanas pakāpi ap 0,7 ir jāgaida 2 – 3 dienas. Paaugstinot temperatūru sulfonēšana notiek daudz ātrāk [5].

Attēlā 1.3. ir parādīts SPĒĒK polimēra elementārposms.



1.3. att. SPĒĒK elementārposms [26]

Attēlā 1.4. ir parādīta PĒĒK polimēra sulfonēšanas reakcija.



1.4. att. PĒĒK sulfonēšanas reakcija [6]

1.3. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar titrēšanas metodi

SPĒĒK sulfonēšanas pakāpi parasti noteic ar titrēšanas metodi, veicot skābju-bāzu titrēšanu ar nātrija hidroksīdu. Lai varētu veikt tādu titrēšanu paraugu vispirms ievieto nātrija hlorīda šķīdumā, lai notiktu jonu apmaiņa (SO_3H uz SO_3Na)

Pēc jonu apmaiņas rodas kopolimērs SPĒĒK-Na, kas satur PĒĒK $-\text{SO}_3\text{Na}$ un PĒĒK. Sulfonēšanas pakāpi var definēt ar formulu (1.1)

$$SP = \frac{n(\text{PĒĒK} - \text{SO}_3\text{Na})}{n(\text{PĒĒK} - \text{SO}_3\text{Na}) + n(\text{PĒĒK})}$$

Kur, (1.1)

SP – sulfonēšanas pakāpe;

$n(\text{PĒĒK} - \text{SO}_3\text{Na})$ – PĒĒK – SO_3Na moli;

$n(\text{PĒĒK})$ – PĒĒK moli.

SPEEK molu skaitu paraugā izrēķina pēc formulas (1.2)

$$n_{\text{SPĒĒK}} = M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \quad (1.2)$$

Kur,

$n_{\text{SPĒĒK}}$ – SPĒĒK moli paraugā;

M_{NaOH} – nātrija hidroksīda molmasa, g/mol;

V_{NaOH} – nātrija hidroksīda tilpums, L.

Jonu apmaiņas kapacitāti izrēķina pēc formulas (1.3)

$$IEC = n_{\text{SPĒĒK}}/m_{\text{par}} \cdot 1000 \quad (1.3)$$

Kur,

IEC – jonu apmaiņas kapacitāte, mmol/g;

$n_{\text{SPĒĒK}}$ – SPĒĒK moli paraugā;

m_{par} – parauga masa, g.

PĒĒK – SO₃Na molu skaitu uz 1 gramu PĒĒK sulfonētā kopolimēra izrēķina pēc formulas (1.4)

$$n_1 = 0,001 \cdot IEC \quad (1.4)$$

Kur,

n_1 - kopolimēra PĒĒK – SO₃Na molu skaits;

IEC – jonu apmaiņas kapacitāte, mmol/g.

PĒĒK molu skaitu uz 1 gramu PEEK sulfonēta kopolimēra izrēķina pēc formulas (1.5)

$$n_2 = \frac{1 - 0,001 \cdot IEC \cdot M_{SPĒĒK-SO_3Na}}{M_{PEEK}} \quad (1.5)$$

Kur,

n_2 - PĒĒK molu skaits;

$M_{SPĒĒK-SO_3Na}$ – SPĒĒK – SO₃Na molmasa, g/mol;

M_{PEEK} – PĒĒK molmasa, g/mol;

IEC – jonu apmaiņas kapacitāte, mmol/g.

Saliekot kopā formulas (1.1),(1.4) un (1.5) iegūst sekojošu formulu sulfonēšanas pakāpes aprēķināšanai (1.6)

$$SP = \frac{288 \cdot IEC}{(1000 - 102 \cdot IEC)} \quad (1.6)$$

Kur,

SP – sulfonēšanas pakāpe;

IEC – jonu apmaiņas kapacitāte.

[1, 20]

1.4. Sulfonēšanas reakcijas ātruma konstantes noteikšana

Sulfonēšanas reakcijas kinētiskais vienādojums (1.7) :

$$\frac{dc}{dt} = k(a - c)(b - c) \quad (1.7)$$

Kur,

dc – koncentrācijas izmaiņas, mol/L;

dt – laika izmaiņas, stundas;

k – reakcijas ātruma konstante, L/ mol·st;

a – PĒĒK sākotnējā koncentrācija;

b – koncentrētās sērskābes sākotnējā koncentrācija, mol/L;

c – sulfonētā PĒĒK fragmenta koncentrācija.

$$\ln\left(\frac{1}{1 - SP}\right) = kbt$$

Kur,

SP – sulfonēšanas pakāpe;

k – reakcijas ātruma konstante, mol/(L·st);

b – koncentrētās sērskābes sākotnējā koncentrācija, mol/L;

t – laiks, stundās.

No grafika, iegūtā taisnes vienādojuma

$$k = \frac{a}{b} \quad (1.9)$$

Kur,

a – taisnes virziena koeficients;

b – koncentrētās sērskābes sākotnējā koncentrācija (17,7 mol/L). [1, 20]

1.5. SPĒĒK membrānas

SPĒĒK membrānas izmanto degšūnās, jo tām piemīt labās mehāniskās īpašības, ka arī tās ir termiski izturīgas. SPĒĒK membrānām piemīt protonu vadītspēja, kura ir atkarīga no sulfonēšanas pakāpes[14]. SPĒĒK membrānas atšķiras no Nafiona membrānām ar mikrostruktūru, kā arī atšķiras metanola caurlaidība, kura SPĒĒK membrānām ir daudz mazākā, nekā Nafiona membrānām [24].

Protonu vadītspēja SPĒĒK membrānām ir sliktāka par Nafiona membrānām, bet SPĒĒK membrānām ar sulfonēšanas pakāpi 0,39 un 0,47 protonu vadītspēja ir tuva Nafiona membrānām. Metanola difūzijas koeficients SPĒĒK membrānām ir daudz mazāks nekā Nafiona membrānām.

Lai palielinātu membrānu piemērotību metanolam, tās modificē ar dažādam neorganiskām vielām, tādām kā SiO₂, ZrO₂ un citām, kas kalpo kā aizsargslānis no metanola un paaugstina membrānu vadītspēju. SPĒĒK membrānu matricā arī ievada cietus protonu vadītājus. Atkarībā no tā, ko pievieno membrānām var mainīt tās īpašības[14, 27]. SPĒĒK membrānas parasti modificē, lai palielinātu to protonu vadītspēju un izmantotu modificētās membrānas degšūnās [16].

Šādi pagatavotas membrānas salīdzinoši nav dārgas, tām piemīt maza metanola caurlaidība, augsta protonu vadītspēja un labas termiskās īpašības. Pievienojot dažas piedevas var arī samazināt SPĒĒK membrānu uzbriešanu karstā ūdenī [14].

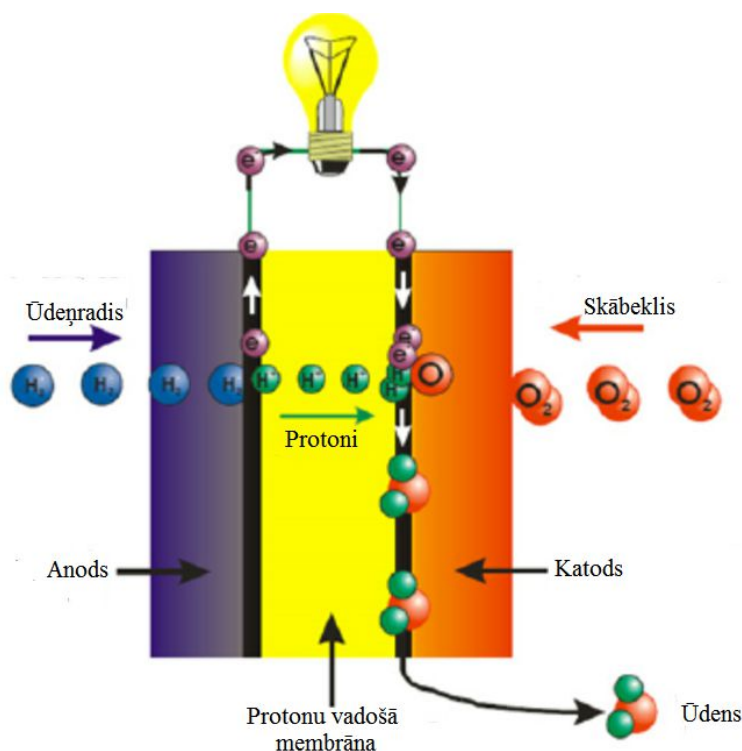
SPĒĒK membrānu izgatavošana: SPĒĒK membrānu izgatavošanai parasti izmanto metodi liešana uz stikla. Tas strādā sekojoši:

- SPĒĒK izšķīdina vajadzīgajā šķīdinātājā.
- Izlej uz stikla trauciņiem (mūsu gadījumā uz Petri trauciņiem).
- Iztvaicē šķīdinātāju un noņem membrānas no trauciņiem.

Par šķīdinātāju izmantoja dimetilformamīdu, kura vārīšanas temperatūra ir 153⁰C.

Tāda vienkārša metode dod iespēju viegli uzsintezēt SPĒĒK membrānas laboratorijas apstākļos [21].

1.6. SPĒĒK membrānu izmantošana degšūnās



1.5.att. Degšūnas ar protonu vadošo membrānu darbības shēma [13]

Attēla 1.5. ir attēlotā degšūnas darbības shēma, kuras pamatelements ir protonu vadoša membrāna.

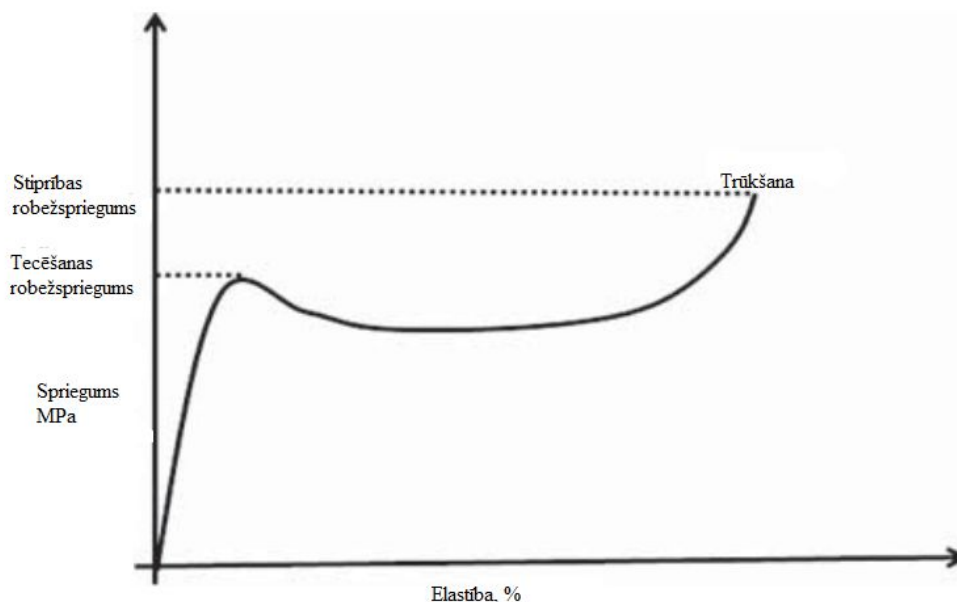
Protonu vadošā membrāna ir galvenais komponents degšūnā. Tās uzdevums ir nodrošināt protonu vadītspēju, nepieļaut gāzu saplūšanu un būt elektronu izolatoram.[15] Klasiskā membrāna, kuru izmanto kā degšūnu protonu vadošo membrānu ir sen pazīstams Nafions, kuru plaši izmanto arī mūsdienās [13].

SPĒĒK membrānas ir salīdzinoši lētās un viegli pagatavojamas, kā arī ir iespējas viegli variēt to īpašības, mainot sulfonēšanas pakāpi un pieliekot membrānām modificējošās piedevas, taisot nanokompozītu membrānas [14, 19].

SPĒĒK membrānas nereti modificē ar citiem polimēriem. Piemēram, ar politetrafluoretilēnu (PTFE), tādām membrānām piemīt labākas īpašības, nekā tīrajām SPĒĒK membrānām. Membrānu modificēšana degšūnām ir populāra, jo labas membrānas termiskās un mehāniskās īpašības, kā arī laba protonu vadītspēja ir galvenais, kas ir nepieciešams, lai nodrošinātu degšūnas stabilo funkcionēšanu [13].

1.7. SPĒĒK membrānu mehāniskās īpašības

Jebkuram polimēram ir svarīgi izpētīt tā mehāniskās īpašības, jo tas parāda, kādu spriegumu spēj izturēt materiāls [11].



1.6.att. Polimēra elastības atkarība no pieliktā sprieguma [10]

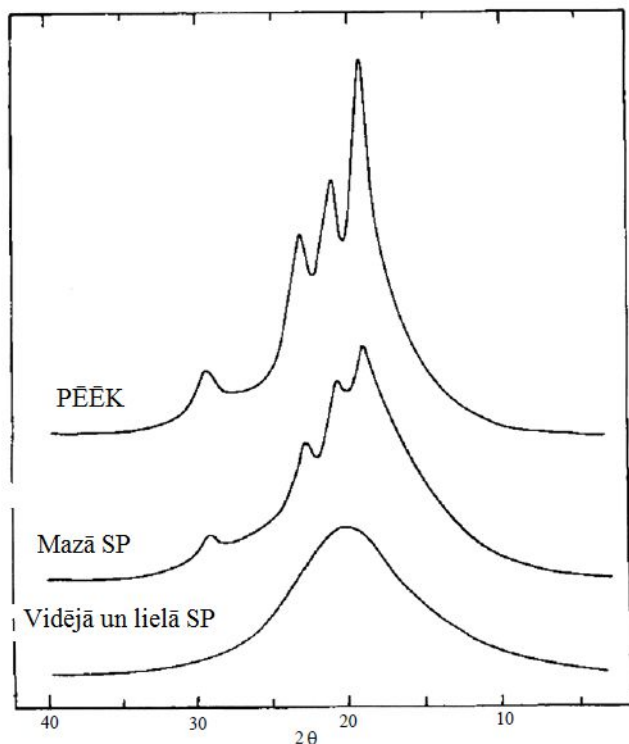
Attēlā 1.5. ir redzama teorētiskā līkne, ko iegūst, veicot polimēra raušanu un kura parāda polimēra elastības atkarību no pieliktā sprieguma. No tādas līknes var noteikt polimēra tecēšanas robežspriegumu un stiprības robežspriegumu, kā arī piefiksēt parauga saraušanas momentu un noteikt parauga elastību, par cik procentiem viņš izstiepās līdz trūkšanai [10].

- Tecēšanas robežspriegums – līknes punkts (spriegums MPa), pie kura sāk notikt parauga pagarināšana, nepalielinot pielikto spriegumu
- Stiprības robežspriegums – maksimālais pieliktais spriegums paraugam.
- Trūkšanas robežspriegums – spriegums, kas bija pielikts paraugam, trūkšanas momentā [12].

Tīrai SPĒĒK membrānai tecēšanas robežspriegums ir 41,31MPa [17].

1.8. SPĒĒK membrānu rentgendifraktometriskā analīze

Rentgendifraktometrija ir nedestruktīvā analīzes metode, kura dod iespēju noteikt parauga ķīmisko sastāvu, kristālisko struktūru un fizikālās īpašības [22].



1.7. att. PĒĒK un SPĒĒK rentgendifraktogrammas ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm.

[2]

SPĒĒK paraugiem ar mazo sulfonēšanas pakāpi kristāliskie refleksi, kuri ir redzami tīram PĒĒK strauji samazinās, bet paraugiem ar lielo sulfonēšanas pakāpi tie vairs nav novērojami, tas ir saistīts ar SO_3H grupas piesaistīšanu. Mainās polimēra ķēdes izkārtojums, līdz ar to mainās arī kristāliskums.

Tīrs SPĒĒK ir amorfis materiāls, jo lielāka sulfonēšanas pakāpe, jo vairāk pie PĒĒK piesaistās SO_3H grupu, tas nozīmē, ka polimēra ķēdē parādās vairāk SPĒĒK fragmentu, kuri strauji samazina polimēra kristāliskumu [2].

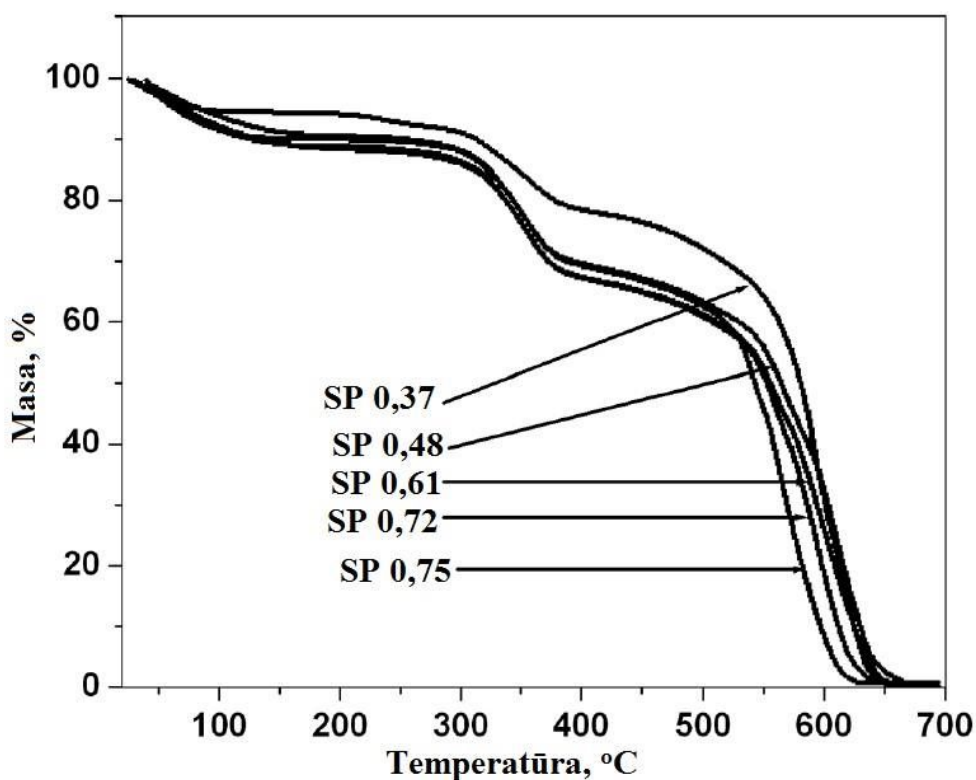
1.9. SPĒĒK membrānu termogravimetriskā analīze

Termogravimetriskā analīze (tālāk tekstā TGA) ir termiskā analīze, kuras pamatā ir parauga masas zudumu noteikšana atkarībā no temperatūras. Ar TGA palīdzību var noteikt polimēra ūdens saturu, šķīdinātāja klātbūtni, termisko stabilitāti un jebkurus citus masas zudumus [7].

TGA analīzes procesu var aprakstīt sekojoši. Paraugu iepilda mērīšanas trauciņā, kuru novieto uz jūtīgiem svāriem. Nolasa parauga masu istabas temperatūrā un pēc tam paraugu sāk sildīt, pakāpeniski paaugstinot temperatūru. Svāri nepārtraukti reģistrē parauga masu. Standartā TGA iekārtā var uzstādīt jebkuru sākuma un beigu temperatūru, kā arī temperatūras pieaugšanas ātrumu [8].

Ar TGA var noteikt šķīdinātāja atliekas paraugā pēc masas zudumiem, kuri radās šķīdinātāja vārīšanas temperatūrā. Diemžēl TGA metode nav piemērota visu šķīdinātāju atrašanai, bet par biežāk sastopamo šķīdinātāju klātbūtni paraugā var viegli spriest pēc iegūtām TGA līknēm [23].

1.8. attēlā ir parādītās SPĒĒK ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm TGA līknes.



1.8. att. SPĒĒK ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm TGA līknes [9]

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. SPĒĒK sintēze

Izmantotā aparatūra, trauki un reaģenti:

- Magnētiskais maisītājs *MSH 3000*;
- Vārglāze $V = 500$ mL;
- Bunzena kolba $V = 500$ mL;
- Bihnera piltuve;
- Koniskās kolbas $V = 300$ mL ;
- Petri trauciņi;
- Mērcilindrs $V = 100$ mL $\pm 0,5$ mL;
- Universālie indikātorpapīri;
- Žāvēšanas skapis;
- Mora pipete $V = 20$ mL $\pm 0,02$ mL;
- Analītiskie svāri *KERN ALS 220-4N* $\pm 0,01$ mg;
- Dejonizēts ūdens;
- PĒĒK, Sigma Aldrih;
- Sērskābe koncentrēta, analītiski tīra, Chemex.

Darba gaita:

Uz analītiskiem svāriem precīzi nosvēra aptuveni 10 gramus iepriekš izžāvētā PĒĒK. 500 mL vārglāzē ar mērcilindru ieleja 200 mL koncentrētās sērskābes. Vārglāzē ielika magnētu un ieslēdza maisīšanu. Nosvērto PĒĒK pa mazām porcijām ar skalpeli pievienoja vārglāzē ar sērskābi, nepieļaujot granulām salīpt kopā. Kad viss PĒĒK tika pievienots, vārglāzi nosedza ar parafilmu un atstāja maisīties, kamēr PĒĒK izšķīda. Kad PĒĒK ir izšķīdis, vārglāzi ievietoja žāvēšanas skapī pie 60⁰. Pēc noteiktā laika ņēma alikvotu. Mērcilindrā ielēja 40 mL SPĒĒK šķīduma. To pārnesa kolbā ar ledusauksto dejonizēto ūdeni. SPĒĒK uzreiz izkrita nogulsnēs, to pārnesa uz Bihnera piltuvi, kur intensīvi mazgāja ar dejonizēto ūdeni. Nomazgāto polimēru ievietoja 300 mL koniskajā kolbā ar dejonizēto ūdeni un atstāja uz nakti. Nākamajā dienā SPĒĒK vēlreiz mazgāja un ar universālindikatoru pārbaudīja pH, ja tas nebija 7, tad paraugu mazgāja vēl, kamēr pH ir 7. Izmazgāto paraugu nolika uz Petri trauciņa un žāvēja žāvēšanas skapī 2 dienas pie 80⁰C.

2.2. Sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar titrēšanas metodi

Izmantotā aparatūra, trauki un reaģenti:

- Elektriskā plītiņa;
- Analītiskie svāri *KERN ALS 220-4N* $\pm 0,01$ mg;
- Mora pipete $V = 20$ mL $\pm 0,03$ mL;
- Mora pipete $V = 10$ $\pm 0,02$ mL;
- Birete $V = 25$ mL $\pm 0,02$ mL;
- Koniskās kolbas $V = 100$ mL;
- Mērkolba $V = 500$ mL $\pm 0,50$ mL;
- Mērkolba $V = 250$ mL $\pm 0,30$ mL;
- Sverglāzīte;
- Nātrija hidroksīds analītiski tīrs, Merk;
- Skābeņskābes dihidrāts, analītiski tīrs, Merk;
- Fenolftaleīns, analītiski tīrs, Fluka;
- SPĒĒK pašsintezēts.

Nātrija hidroksīda šķīduma standartizēšana:

Ar Mora pipeti trijās 100 mL mērkolbās ieleja pa 10 mL 0,01M skābeņskābes šķīduma. 0,01M skābeņskābes šķīdumu titrēja ar 0,01M nātrija hidroksīda šķīdumu, fenolftaleīna klātbūtnē, kamēr parādās sārta krāsojums, kas nepazuda vismaz 30 sekundes.

Darba gaita:

Uz analītiskiem svāriem precīzi nosvēra ap 0,2 g iepriekš izžāvētā SPĒĒK un pārnesa to 100 mL mērkolbās. Katrā mērkolbā pievienoja 25 mL 0,1M NaCl šķīduma. Koniskās kolbas pakarsēja uz elektriskās plītiņas 30 minūtes. Kad kolba ir atdzisusi, tās saturu titrēja ar nostandartizēto 0,01 M nātrija hidroksīda šķīdumu, fenolftaleīna klātbūtnē, kamēr parādījās sārta krāsojums, kas nepazuda vismaz 30 sekundes.

2.3. SPĒĒK membrānu izgatavošana

Izmantotā aparatūra, trauki un reaģenti:

- Analītiskie svāri *KERN ALS 220-4N* $\pm 0,01$ mg;
- 50 mL vārglāzes;
- Elektriskā plītiņa;
- Petri trauciņi;
- Žāvēšanas skapis;
- Ultraskaņas vanna, *Selecta Ultrasons*;
- Dimetilformamīds, analītiski tīrs, Enola SIA;
- SPĒĒK pašsintezēts.

Darba gaita:

Uz analītiskiem svāriem precīzi nosvera apmēram 1 g iepriekš izžāvētā SPĒĒK. SPĒĒK ievietoja 50 mL vārglāzē, kur pievienoja 20 mL dimetilformamīda. Vārglāzi karsēja uz elektriskās plītiņas, kamēr SPĒĒK izšķīda dimetilformamīdā. Kad SPĒĒK bija izšķīdis, vārglāzi ievietoja ultraskaņas vannā uz 15 minūtēm. Iegūto šķīdumu izlija uz Petri trauciņa un ievietoja žāvēšanas skapī pie 60°C uz divām dienām. Iegūtās membrānas ar skalpeli noņēma no Petri trauciņa.

2.4. SPĒĒK membrānu mehānisko īpašību noteikšana

Izmantotā aparatūra, trauki un reaģenti:

- Metāliskā forma parauga izgriešanai;
- Bīdmērs digitālais $\pm 0,02$ mm;
- Mikrometrs *Micromaster IP54 0 – 30mm*;
- Tinus Olsen raušanas mašīna *HIKS*. Iekārtas darba režīms: raušanas ātrums 2mm/min;
- SPĒĒK membrānas.

Datus savāc ar programmu QMat.

Datus apstrādā programmā Excel.

Darba gaita:

Ar formas palīdzību izspieda paraugu. Ar mikrometru izmēra parauga biezumu raušanas vietā. Ar bīdmēru izmēra parauga platumu raušanas vietā. Iestiprināja paraugu starp spailēm un pievilka ar uzgriežņa atslēgu. Ar bīdmēru nomēra attālumu starp spailēm. Ieslēdza programmu Qmat, ievada visus parametrus un palaiž raušanu.

2.5. Rentgendifraktometriskā SPĒĒK membrānu analīze

Izmantotā aparatūra:

- Rentgendifraktometrs *Bruker D8 ADVANCE*. Iekārtas darba režīms: starojuma avots: Cu Ka, $\lambda=1,54180$; Detektors: pozīcijas jūtīgais detektors LynxEye; Spraugas: Diverģences: 0,6 mm, Pretizkliedes: 8,0 mm; K β filtrs – 0,020 mm bieža nikelja folija; Uzņemšanas diapazons: $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$; U= 40 kV; I = 40 mA ; Solis: 0,02°; Soļa ilgums 0,2 s; Paraugs uzņemšanas laikā nofiksēts uz plakanas Si bezfona kivetes.

Difraktogrammu uzņemšanai lietotā programma: DIFRAC plus XRD commander

Difraktogrammu apstrādei un analīzei lietota programma Difrac. EVA 4.1.1

Darba gaita:

Izgrieza paraugu pēc Si bezfona kivetes izmēra. Piefiksēja iekārtā kivetī ar paraugu. Izmantojot programmu DIFRACT plus XRD commander palaida difraktogrammas uzņemšanu un savāc datus.

2.6. Termogravimetriskā SPĒĒK membrānu analīze

Izmantotā aparatūra un vielas:

- *SHIMADZU DTG-60*. Iekārtas darba režīms: sākuma temperatūra: 35°C; Beigu temperatūra: 400°C; Karsēšanas ātrums: 10°C/ min; Tīģelis : alumīnija; Nesējgāze: argons; Nesējgāzes plūsmas ātrums: 50 mL/min;
- Al₂O₃, analītiski tīrs, Shimadzu;
- SPĒĒK membrānas.

Datu iegūšanai izmantota programma TA Acquisition.

Datu apstrādei izmantota programma TA 60.

Darba gaita :

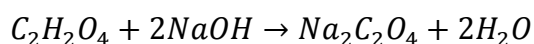
Pacēla iekārtas vāku un ielika uz svāriem vienu tīģeli ar standartvielu (Al_2O_3), bet otro – tukšo. Aiztaisīja vāku un nonullēja tukšo tīģeli. Pacēla vāku un ievietoja tukšajā tīģelī SPĒĒK membrānas gabaliņu. Aiztaisīja vāku un nolasīja parauga masu. Ar programmu TA Acquisition palaida sildīšanu. Iegūtos datus apstrādāja programmā TA 60.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1.SPĒĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana

Nātrija hidroksīda standartizēšana:

Titrēšanas reakcija:



3.1. tabula

Nātrija hidroksīda standartizēšanas iegūtie dati

Nr	C _{skābeņsk} , mol/L	V _{skābeņsk} , mL	V _{NaOH} , mL	C _{NaOH} , mol/L	C _{NaOH} , vid,	Sn	DI
1	0,0254	10	10,75	0,0474	0,0475	0,0001	0,0003
2			10,75	0,0474			
3			10,60	0,0476			

Drošības intervāls ir izrēķināts ar drošības pakāpi 0,95, Stjudienta koeficients = 4,30.

Tabulā 3.1. ir apkopoti dati, iegūtie veicot nātrija hidroksīda standartizēšanu. Šī tabula ir piemērs tam, kādi dati tika iegūtie veicot nātrija hidroksīda standartizēšanu, jo standartizēšana tika veikta darbā vairākas reizes.

Nātrija hidroksīda koncentrācija tika aprēķināta pēc formulas 3.1.

$$C_{NaOH} = \frac{C_{skābeņsk} \cdot V_{skābeņsk} \cdot n_{NaOH}}{V_{NaOH}} \quad (3.1.)$$

SPĒĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana ar titrēšanas metodi:

3.2. tabula

Iegūtie dati pēc pirmā parauga titrēšanas

m iesv, g	C _{NaOH} , mol/L	V _{NaOH} , mL	n _{SPĒĒĒK} , mol	IEC	SP	SP _{vid}	Sn	DI
0,1724	0,0475	4,75	0,000225	1,31	0,42	0,42	0,005	0,01
0,2261	0,0983	3,05	0,000300	1,33	0,43			
0,2053	0,0983	2,70	0,000265	1,29	0,42			

Tabulā 3.2. ir apkopoti dati, iegūtie pēc pirmā parauga titrēšanas. Kur,
 C_{NaOH} – standartizētā nātrija hidroksīda koncentrācija (mol/L), aprēķinātā pēc formulas 3.1.;
 V_{NaOH} – titrēšanai izlietots nātrija hidroksīda tilpums, (mL);
 $n_{\text{SPĒĒK}}$ – SPĒĒK molu skaits paraugā, aprēķināts pēc formulas 1.2;
IEC – jonu apmaiņas kapacitāte (mmol/g), aprēķinātā pēc formulas 1.3;
SP – sulfonēšanas pakāpe, aprēķinātā pēc formulas 1.6;
 S_n – standartnovirze;
DI – drošības intervāls (drošības pakāpe 0,95 , Stjudienta koeficients = 4,30).

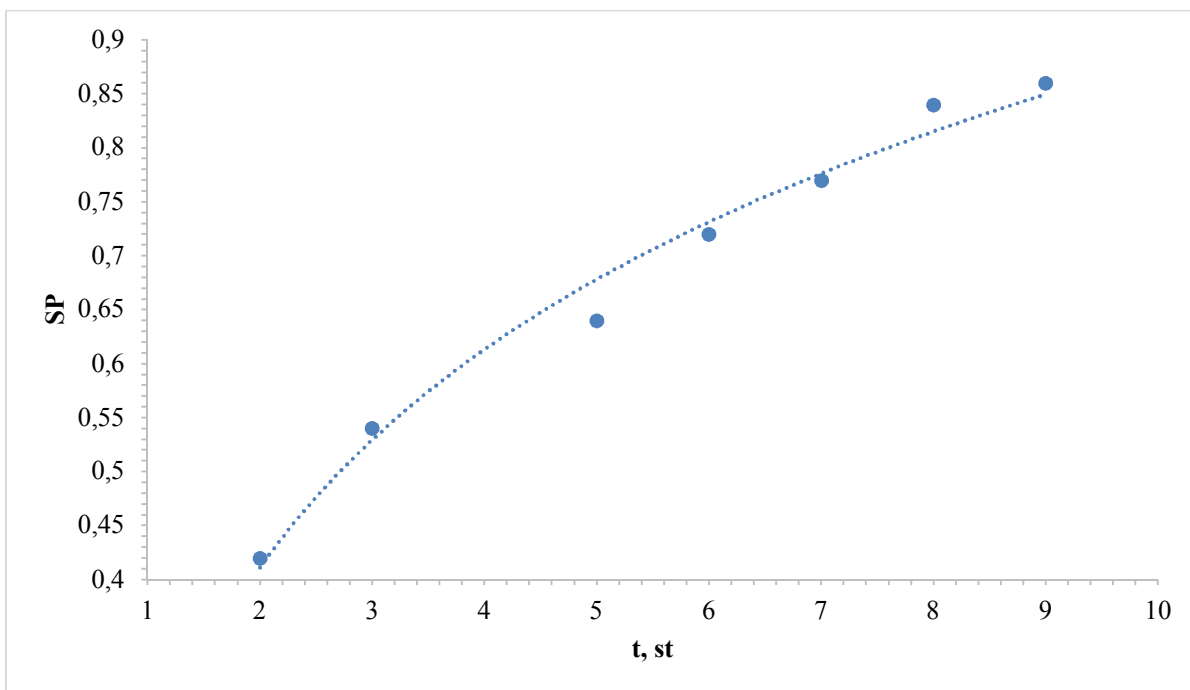
Tabulā 3.2. ir parādīts, kā rēķina sulfonēšanas pakāpi vienam paraugam. Tāpat rēķina arī pārējiem paraugiem. Tabulā 3.3. ir apkopoti dati par visu paraugu sulfonēšanas pakāpēm.

3.3. tabula

Paraugu sulfonēšanas pakāpes, noteiktas ar titrēšanas metodi

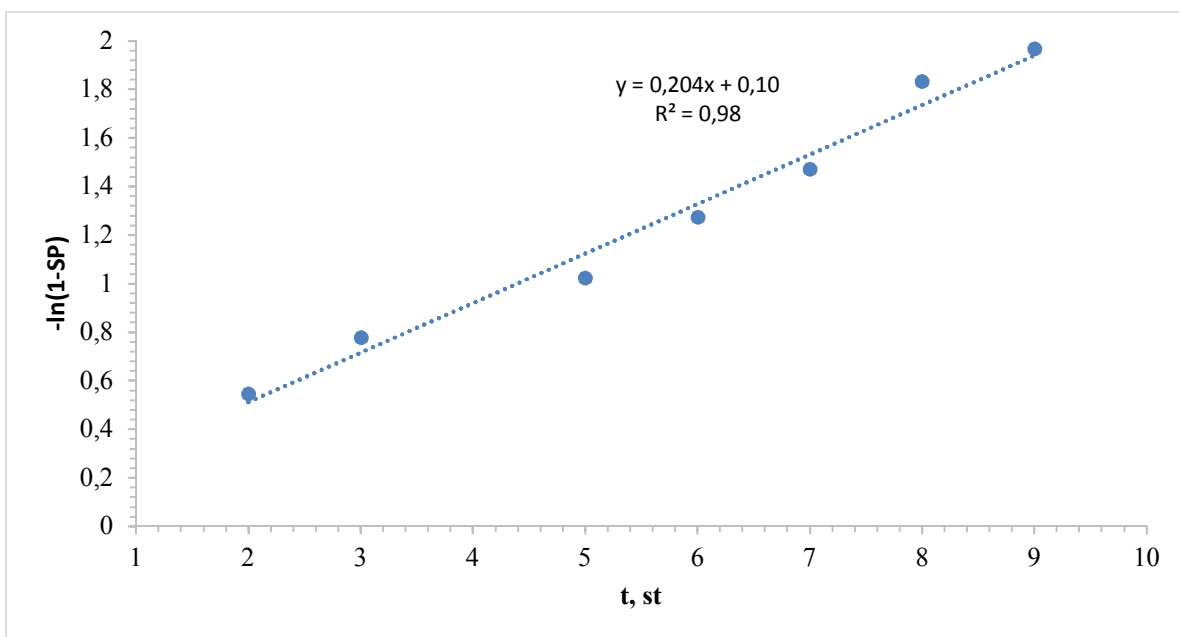
Nr	t, st	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP _{vid}	S _n	DI
1	2	0,42	0,43	0,42	0,42	0,005	0,012
2	3	0,54	0,54	0,55	0,54	0,005	0,012
3	4	0,65	0,63	0,65	0,64	0,009	0,022
4	5	0,72	0,73	0,72	0,72	0,005	0,012
5	6	0,77	0,77	0,76	0,77	0,005	0,012
6	7	0,84	0,84	0,86	0,84	0,009	0,022
7	8	0,85	0,85	0,84	0,85	0,005	0,012
8	9	0,87	0,87	0,86	0,86	0,005	0,012

Drošības intervāls izrēķināts ar drošības pakāpi = 0,95, izmantojot Stjudienta koeficientu 4,30



3.1. att. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes atkarība no laika, sulfonējot pie 60°C

Attēlā 3.1. ir attēlotā SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes atkarība no sulfonēšanas laika pie 60°C



3.2.att. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes atkarībā no laika kinētiskā līkne

Lai noteiktu reakcijas ātruma konstanti tika konstruēts grafiks sulfonēšanas pakāpes atkarības no laika logaritmiskās koordinātēs, kas ir parādīts attēlā 3.2. Ir redzams, ka grafiks linearizējās logaritmiskās koordinātēs, tas norāda uz to, ka PĒĒK sulfonēšanas reakcija ir pirmās pakāpes reakcija.

No grafika iegūtiem datiem ir iespējams izrēķināt sulfonēšanas reakcijas ātruma konstanti pēc formulas (1.9)

$$k = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{st}$$

Literatūras avotā [30] ir pieejami dati, ka PĒĒK sulfonēšanas reakcijas ātruma konstante pie 60°C ir $1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{st}$. Iegūtās ātruma konstantes ir tuvas viena otrai, kas liecina par to, ka iegūtā reakcijas ātruma konstante ir ticama.

3.2. Membrānu izgatavošana

Iegūtās SPĒĒK membrānas sanāca vienmērīgās, dzeltenā krāsā. Dažas membrānas bija ar sīkiem defektiem (gaisa burbuļiem, plaisiņām), tas ir saistīts ar to, ka izmantotie stikla Petri trauciņi nav pilnīgi līdzeni, bet tie sīkie defekti netraucēja membrānu īpašību tālākai izpētei.

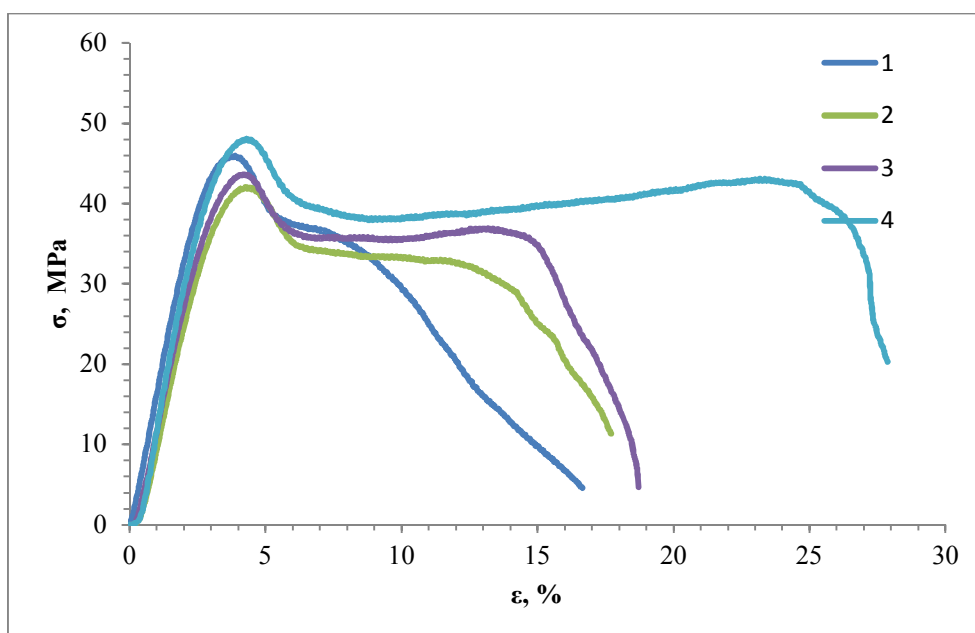
SPĒĒK šķīšana membrānu liešanas laikā bija atkarīgā no sulfonēšanas pakāpes. SPĒĒK paraugi ar lielākām sulfonēšanas pakāpēm izšķīda DMF daudz ātrāk, nekā ar mazākām sulfonēšanas pakāpēm. Tas nozīmē, ka SPĒĒK šķīšana DMF ir stipri atkarīga no sulfonēšanas pakāpes.

Literatūras avotā [28] ir norādīts, ka SPĒĒK pilnīgi izšķīst DMF, ja sulfonēšanas pakāpe ir lielāka par 0,55, arī ar sulfonēšanas pakāpi 0,50 ir iespējams viegli izšķīdināt SPĒĒK polimēru DMF, bet izšķīdināt paraugus ar sulfonēšanas pakāpi, mazāku par 0,5 ir problemātiski, tad šķīdināšanas laikā vārglāzi ar SPĒĒK un DMF ir stipri jāsilina un jāmaisā, to ir jādara ilgi, bet tik un tā SPĒĒK ar mazo sulfonēšanas pakāpi pilnīgi nešķīst DMF.

Tāpēc membrānas tika gatavotas no SPĒĒK paraugiem sākot ar SP= 0,42

3.3. SPĒĒK membrānu mehānisko īpašību noteikšana

Ar raušanas testu šajā darbā tika noteikts SPĒĒK membrānu tecēšanas robežspriegums. Attēlā 3.2. ir apkopoti grafiki, iegūtie veicot raušanas testu paraugam ar sulfonēšanas pakāpi 0,86



3.3.att Elastīgās deformācijas ε atkarība no pielikta sprieguma σ (parauga SP = 0,86 raušanas tests)

No iegūtiem grafikiem ir redzams, ka SPĒĒK membrānai tecēšanas robežspriegums un maksimālais izturēšanas spriegums ir viens un tas pats punkts, ka šajā gadījumā ir maksimālais pieliktais spriegums. Tas skaidrojas ar to, kā SPĒĒK – nav elastīgs materiāls [10].

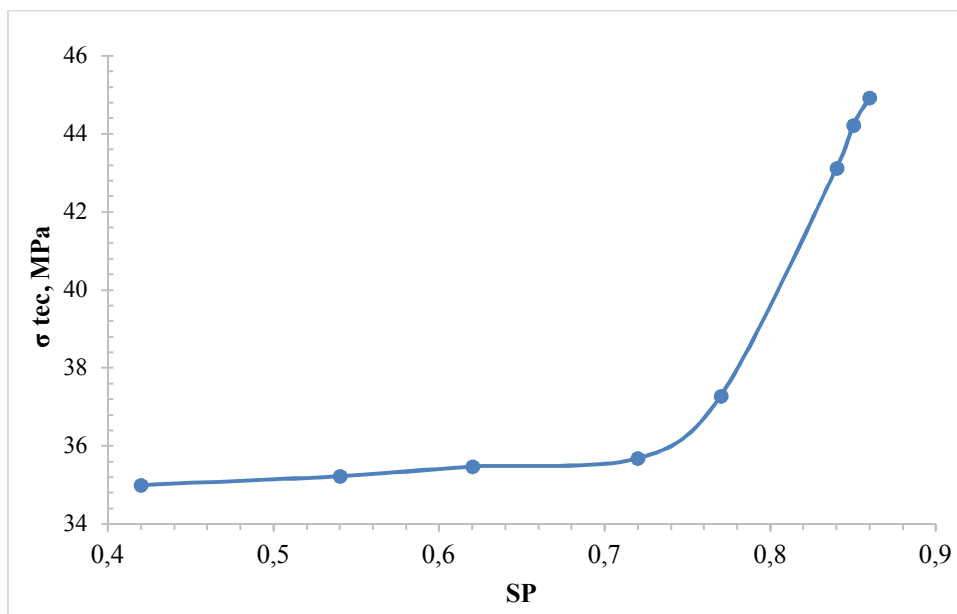
Tecēšanas robežspriegums grafikos ir tuvs viens otram visos četros mērījumos, bet elastībai ir novērojama izkliede, to varēja ietekmēt ūdens, kas tika absorbēts membrānā no apkārtējās vides, kā arī iespējamie mehāniskie piemaisījumi, kas palika no neizšķīdušā DMF SPĒĒK. Tabulā 3.4 ir apkopoti dati, iegūti no grafikiem, kuri ir parādīti attēlā 3.2

3.4. tabula

Tecēšanas robežsprieguma dati 8. paraugam

Nr	σ_{tec} , MPa	σ_{tec} , vid, MPA	Sn	DI
1	45,93	44,93	2,63	4,18
2	42,06			
3	43,65			
4	48,07			

Drošības intervāls ir izrēķināts ar drošības pakāpi 0,95. Stjudienta koeficients = 3,19



3.4.att. Tecēšanas robežsprieguma SPĒĒK membrānām atkarībā no sulfonēšanas pakāpes

3.4 attēlā ir redzams grafiks, kas parāda SPĒĒK membrānu tecēšanas robežsprieguma atkarību no sulfonēšanas pakāpes.

No iegūtā grafika var secināt, ka tecēšanas robežspriegums SPĒĒK membrānām sāk būtiski mainīties sākot ar $SP = 0,7$.

Straujāks tecēšanas robežsprieguma kāpums ir novērojams sulfonēšanas pakāpju intervālā no 0,7 līdz 0,8. Tas nozīmē, ka optimālāka sulfonēšanas pakāpe SPĒĒK membrānai, lai tā būtu pietiekami mehāniski izturīga ir 0,8.

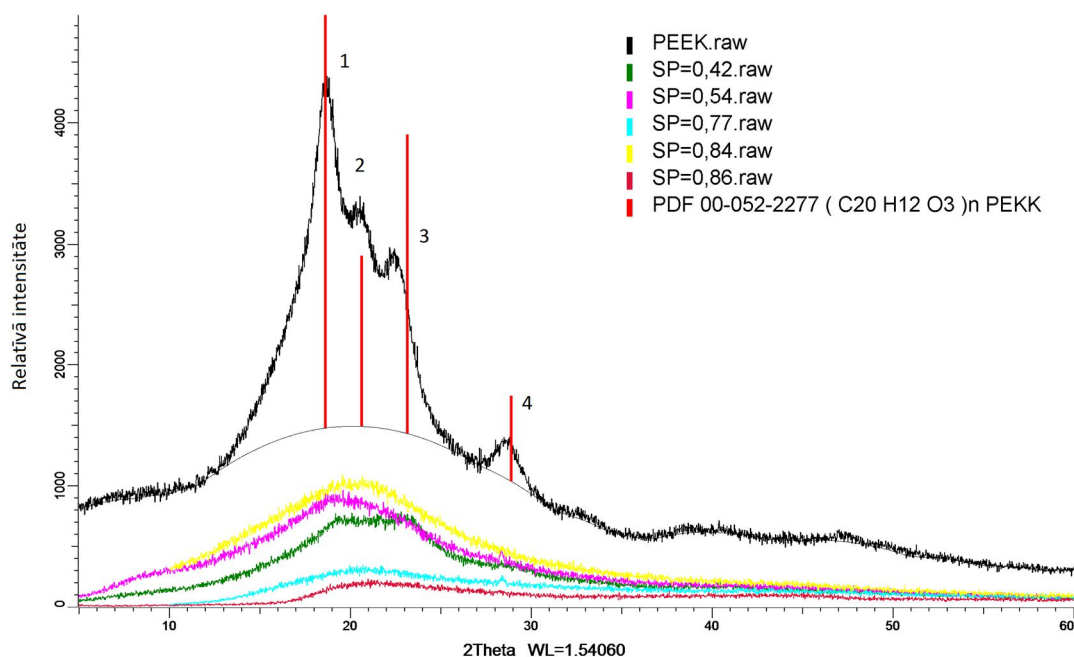
Literatūras avotā [17] ir norādīts, kā SPĒĒK stiprības robežspriegums ir 41,31 MPa

Iegūtie dati atbilst literatūras datiem, tām ir novērojama izkliede, bet tas ir atkarīgs no konkrēta parauga sulfonēšanas pakāpes.

Rezultātu izkliedes rašanās testā var būt saistītās ar to, ka membrānas bija plānas un nepiemērotās analīzei uz iekārtas H1KS. Membrānu bija grūti iestiprināt spailēs, jo tās nesaiet kopā līdzēni. Tas, ka membrānas bija plānās paaugstināja kļūdas ienešanas iespēju membrānu sīko bojājumu dēļ. Pat maza plaisa, vai gaisa burbulis, kas bija iekļuvis membrānā liešanas procesā varēja provocēt membrānas saraušanu, tādēļ varēja rasties kļūdaini rezultāti.

3.4. SPĒĒK membrānu rentgendifraktometriskā analīze

Attēlā 3.4 ir redzamās rentgendifraktogrammas, iegūtas analizējot SPĒĒK membrānas un izejvielu PĒĒK



3.5.att SPĒĒK membrānu un PĒĒK rentgendifraktogrammas

PĒĒK rentgendifraktogrammā ir redzami četri kristāliski refleksi. Salīdzinot iegūtos signālus ar datubāzi tika konstatēts, ka tie tiešām atbilst PĒĒK polimēram.

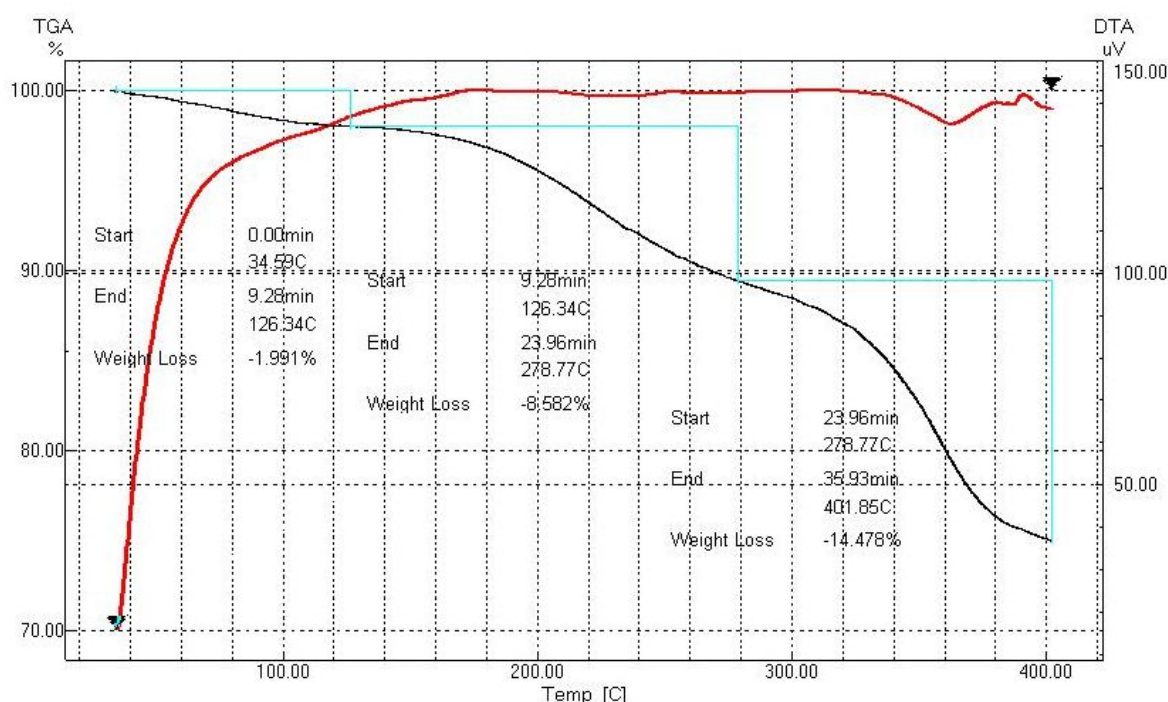
Skatoties uz SPĒĒK membrānu rentgendifraktogrammām ir skaidri novērojama tendence PĒĒK signālu intensitātes samazināšanā, pieaugot sulfonēšanas pakāpei.

SPĒĒK membrānai ar sulfonēšanas pakāpi 0,42 (zaļā rentgendifraktogramma) ir novērojami signāli 1,3,4. Membrānai ar sulfonēšanas pakāpi 0,54 (rozā rentgendifraktogramma) ir novērojami signāli 1 un 4, bet membrānām ar sulfonēšanas pakāpi 0,84 un 0,86 (dzeltenā un sarkana rentgendifraktogramma) vispār nav novērojami kristāliskie PĒĒK signāli.

Tas ir skaidrojams ar to, ka sulfonējot PĒĒK ar laiku pieaug sulfonēšanas pakāpe, tas nozīmē, ka polimēra ķēdē pieaug vietu skaits, kur piesaistījās sulfongrupa, pieaug SPĒĒK daudzums. Ja sulfonēšanas pakāpe ir 0,4, tas nozīmē, ka polimēra ķēdē ir 40% SPĒĒK un 60% PĒĒK. Pieaugot sulfonēšanas pakāpei samazinās PĒĒK daudzums, paraugā, kas dod signālus, tāpēc arī samazinās signālu intensitāte. Pats SPĒĒK ir amorfs un nedod kristāliskus signālus.

Literatūras avotā [2] ir pieejams grafiks, kas ir parādīts attēlā 1.7. Tur arī ir redzams, kā pie mazām sulfonēšanas pakāpēm SPĒĒK ir novērojami kristāliskie signāli, bet pie vidējam un lielām sulfonēšanas pakāpēm kristāliskie signāli vairs nav novērojami. Tas ļauj secināt par to, ka iegūtas rentgendifraktogrammas pareizi atspoguļo paraugu kristāliskumu.

3.5. SPĒĒK membrānu termogravimetriskā analīze



3.6. att. Līknes, iegūtas, veicot TGA analīzi SPĒĒK membrānai ar SP = 0,54

Attēlā 3.6. ir parādīts grafiks, kas ir iegūts, veicot TGA analīzi SPĒĒK membrānai ar SP=0,54. Grafiks tika apstrādāts programmā TA 60. TGA līkne (melnā līkne), intervāla no 35⁰C līdz 400⁰C dalās uz trim posmiem. Literatūras avotā [28] ir norādīts, ka tie posmi ir sekojoši:

No 35⁰C līdz 125⁰C notiek ūdens iztvaikošana no parauga, masas zudumi procentos tajā intervālā parāda ūdens saturu paraugā.

No 125⁰C līdz 280⁰C notiek sulfongrupas atdalīšanās, tā atdalās, kā SO₂. Un tajā pašā intervālā notiek arī šķīdinātāja (DMF) masas zudumi. DMF un sulfongrupu masas zudumi saplūst vienā intervālā un ir grūti tos atdalīt atsevišķi.

No 280⁰C līdz 400⁰C notiek parauga degradācija. Izdalās CO₂. Šajā grafikā nav redzama pilna parauga degradācija, jo iekārta ļauj paaugstināt temperatūru līdz pat 1000⁰C, bet mērīšanas laikā tika izmantoti alumīnija tīģeli, kuri nav piemēroti mērīšanai pie augstākām temperatūrām, tāpēc temperatūra netika paaugstinātā tālāk.

Iegūtā līknē ir redzams, ka paraugs iespējams satur nelielu daudzumu šķīdinātāja, ir grūti novērtēt cik procentu tieši, jo DMF vārīšanas temperatūra ir 153⁰C, bet pats SPĒĒK sāk sadalīties pie 220⁰C. Šajā līknē ir redzams, ka līknē nav izteiktās robežas starp šķīdinātāja masas zudumiem un masas zudumiem, kuri ir saistīti ar sulfongrupas atšķelšanu. Literatūras avotā [29] ir parādītās līdzīgās TGA līknes un šķīdinātāja saturs tajos paraugos ir zem 5%, no tā var secināt, ka šajos paraugos iespējamais šķīdinātāja saturs arī ir zem 5%.

Masas zudumi TGA līknes posmos visiem paraugiem

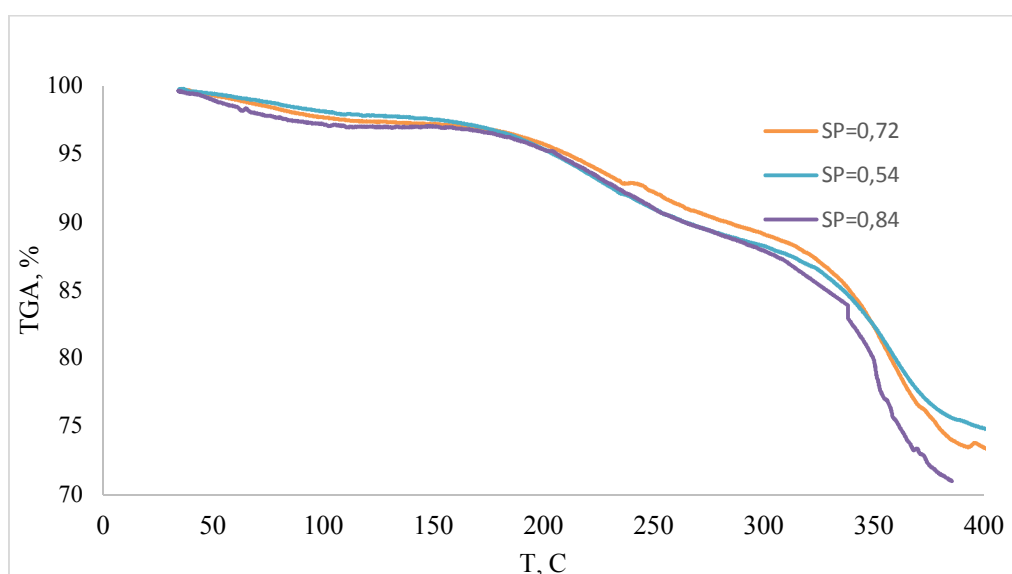
Membrānas SP	Ūdens masas zudumi, %	HSO ₃ un DMF masas zudumi, %	Degradācija, masas zudumi %
0,54	1,99	8,58	14,48
0,72	2,48	8,83	15,86
0,84	2,58	9,54	14,49

Tabulā 3.5. ir apkopoti paraugu masas zudumu dati, kuri iegūti veicot termogravimetrisko analīzi trim paraugiem ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm.

Kā redzams no iegūtiem datiem, pieaugot parauga sulfonēšanas pakāpei, pieaug arī ūdens saturs paraugā, tas ir skaidrojams ar to, ka palielinoties sulfonēšanas pakāpei SPĒĒKam samazinās hidrofobitāte, līdz ar to membrānām ir lielākā tieksme piesaistīt ūdeni. Ūdens daudzums membrānās nav liels un tas īpaši neietekmē membrānu īpašības.

Pieaugot sulfonēšanas pakāpei, otrā līknes posmā, kur notiek sulfongrupas atdalīšanās un DMF iztvaikošana ir redzams, ka pieaugot sulfonēšanas pakāpei masas zudumi paraugā temperatūras intervālā no 130⁰C līdz 280⁰C palielinās, tas ir tāpēc, ka pieaugot sulfonēšanas pakāpei pieaug sulfongrupu skaits polimēra virknē, tāpēc masas zudumi palielinās.

Parauga degradācijas posmā masas zudumi nav atkarīgi no sulfonēšanas pakāpes, tas ir tāpēc, ka paraugs netika sildīts līdz pilnai degradācijai, bet iegūtās līknēs ir redzams tikai polimēra degradācijas sākums.



3.7. att. TGA līknes visiem analizētiem paraugiem kopā ar SP= 0,54; 0,72; 0,84

Attēla 3.7. ir parādītās visas trīs iegūtās TGA līknes paraugiem ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm. Kā ir redzams, līknes atrodas tuvu viena otrai, tas ir tāpēc, ka masas zudumi visos temperatūras intervālos atšķiras tikai nedaudz. Literatūras avotā [8] ir pieejamās TGA līknes paraugiem ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm.

Grafikā ir redzams, kā līknes atrodas tuvu viena otrai, tas nozīmē, kā iegūtas TGA līknes ir ticamas un sakrīt ar līknēm, kuras aprakstītas literatūrā.

SECINĀJUMI

1. SPĒĒK polimēru ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm ieguva, sulfonējot PĒĒK ar koncentrēto sērskābi pie 60⁰C. Sulfonēšanas pakāpi noteica ar titrēšanas metodi. Sulfonēšanas reakcijas ātruma konstante $1,15 \cdot 10^{-2}$ L/mol·st
2. Sintezētus polimērus izmantoja membrānu izgatavošanai pēc liešanas uz stikla metodes.
3. Tika veikta membrānu mehāniskās izturības pārbaude, izmērot tecēšanas robežspriegumu ar raušanas metodi. Tika konstatēts, ka tecēšanas robežspriegums palielinās, pieaugot sulfonēšanas pakāpei. Būtiskais pieaugums ir novērojams pie SP lielākām par 0,75.
4. Tika veikta SPĒĒK membrānu rentgendifraktometriskā analīze ir konstatēts, ka pieaugot sulfonēšanas pakāpei polimēra kristāliskums samazinās, kas ir novērojams literatūras datos.
5. Veicot TGA analīzi tika konstatēts, ka pieaugot sulfonēšanas pakāpei no 0,54 līdz 0,84, ūdens saturs paraugos pieaug no 1,99% līdz 2,58%.

PATEICĪBAS

- Izsaku pateicību darba vadītājam Guntaram Vaivaram par sniegtiem padomiem un metodiskiem norādījumiem darba izstrādāšanas laikā.
- Izsaku pateicību ģimijas doktorantam Eināram Sprūģim par metodiskiem norādījumiem.

LITERATŪRAS AVOTI

1. Huang, R. Y. M.; Shao, P.; Burns, C. M.; Feng, X. Sulfuration of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK): Kinetic Study and Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2651 – 2660.
2. Saidi, S. M. J. Polymer sulfonation – a versatile route to prepare proton – conducting membrane material for advanced technologies. *Arabian J. Sci. Eng.* **2003**, *28*, 183-194.
3. Informācija par PĒĒK polimēru [tiešsaite]. Pieejams internetā: <http://www.plastspb.ru/index.php/materialy/poliefirketon> [skatīts 13.02.2107]
4. Informācija par PĒĒK polimēru [tiešsaite]. Pieejams internetā: <http://www.makeitfrom.com/material-properties/Unfilled-PEEK> [skatīts 12.04.2017]
5. Fathima, N.; Aravindhan, R.; Lawrence, D.; Yuganbhar, U.; Moothy, T. S. R.; Unni Nair, B. SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterizatoin. *J. Sci. Ind. Res.* **2006**, *66*, 209-219.
6. Luo, H. Proton conducting polymer composite membrane development for Direct Methanol Fuel Cell applications. Ph.D. Thesis, University of the Western Cape, Cape Town, 2008.
7. Prime, B.; Introduction of thermogravimetric analysis (TGA) [tiešsaite]. Pieejams internetā: <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-12-introduction-thermogravimetric-analysis-tga/> [skatīts 20.05.2017]
8. Informācija par TGA [tiešsaite]. Pieejams internetā : <https://www.nts.com/services/advanced-analytical-services/thermo-gravimetric-analysis> [skatīts 20.05.2017]
9. Shashidhara, G.M.; Naveen Kumar, K Proton Conductivity of SPĒĒK Membranes *Polym. Palst. Technol. Eng.* **2010**, *49*, 796 - 806
10. Physical, thermal and mechanical properties of polymers [tiešsaite] Pieejams internetā: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118950623.app1/pdf> [skatīts 10.05.2017]
11. Sonpingkam, S.; Pattavarakorn, D. Mechanical Rroperties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketnoe) Nanocomposite Membranes. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2014**, *5*, 181-185
12. Ананьева, Е.С.; Ананьин, С.В.; Методы испытаний полимерных материалов. АЛТГТУ, Барнаул, 2007, с 7 – 10.

13. Pieghambardoust, S. J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2010**, *35*, 9349 – 9384.
14. Zhaidi, S. M. J.; Research Trends in Polymer Electrolyte Membranes for PEMFC. In: *Polymer Membranes for Fuel Cells*; Zaidi, S. M. J.; Matsura, T., Eds.; Springer: New York, 2009; pp 361 – 367.
15. Xing, D.M.; Yi, B. M.; Liu, F. Q.; Fu, Y. Z.; Zhang, H. M Characterization of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)/Polytetrafluoroethylen Composite Membranes For Fuel Cell Applications, *Biopolymers*, **2005**, *5*, 406 – 411.
16. Xiaomin, G.; Yonghua, L.; Jinlong. L. Review on Modification of Sulfonated Poly (- ether-ether-ketone) Membranes Used as Proton Exchange Membranes, *Materials science*, **2015**, *21*, 574 – 582.
17. Jeon, J.H.; Kang, S.P.; Lee, S.; Oh, I.K. Novel biomimetic actuator based on SPEEK and PVDF. *Sens. Actuators*, **2009**, *143*, 357 – 364.
18. Girishkumar, R.P.; Gujarathi, A. J.; Adhija D.; Surya, I. D. [tiešsaite]. Pieejams internetā:<https://www.slideshare.net/girishp099/hydrogen-fuel-cell-as-an-alternative-energy> [skatīts 17.05.2017].
19. Juhana, J.; Ismail, A.F.; Matsuura, T.; Nagali. K. Performance of SPEEK based polymer–nanoclay inorganic membrane for DMFC.*J. Membr. Sci*, **2011**, *382*, 202-211.
20. Muškudiani, G. Poli (ēter ēter ketona) sulfurēšanas kinētiskie pētījumi pie istabas temperatūras un 30⁰C. Kurša darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2017.
21. Perchtaler, M.; Wallnofer, E.; Hacker, V. Sulfonated Poly – Aryl – Ether – Ketones for Applications in Carbon – Nano – Fiber based Membrane – Electrode – Assemblies. ECS Meeting, Wien, Austria, October 04 – 09. 2009.
22. X- Ray diffraction (XRD) analysis information [tiešsaite]. Pieejams internetā: <http://www.nottingham.edu.my/Myriad/documents/EngineeringEquipment/XRD.pdf> [skatīts 13.04.2017].
23. Forrest, M.J. *Rubber analysis – polymers, compounds and products*; iSmithers Rapra Publishing, 2001; pp 68-75
24. Nidal, H.; Khayet, M.; Chris J. W. *Membrane Modification: Technology and Applications*; CRC Press: London, New York, 2016; pp 33 – 38.
25. Johnston, B. M.; Mayo, C.; Khare, A. Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovations*, **2005**, *25*, 569 – 585.

26. Kimball, S. R.; Franhoufer, IGB. S. *Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Based Membranes For Direct Ethanol Fuel Cells*, Franhofer Verlag, 2010.
27. Boaretti, C.; Roso, M.; Lorenzetti, A.; Modesti, M. Synthesis and process optimization of electrospun PEEK – sulfonated nanofibres by response surface methodology. *Materials*, **2015**, *8*, 4096 – 4117.
28. Jurģelis, K. Modificēto Poli (ēterēterketona) polimēra membrānu izgatavošana, īpašības un izmantošana degšūnās. Maģistra darbs, LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012.
29. Knautha, P.; Houa, H.; Blocha, E.; Sgreccia, E.; Di Vona, M. L. Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, *92*, 361 – 365.
30. Fedorenko, D. Elektrovadītspējas noteikšana poli (ēter ēter ketona) membrānām ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte. Tīks publicēts, Rīga, 2017.

Bakalaura darbs „Mehānisko īpašību noteikšana poli(ēter ēter ketona) membrānām ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē un LU Cietvielu fizikas institūtā.

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

Autors: _____ Giorgi Muškudiani
(*personiskais paraksts*) (*paraksta atšifrējums*)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr. chem. asoc. prof. Guntars Vaivars _____
(*personiskais paraksts*) (*datums*)

Recenzents: Dr. chem. Aldis Zekunde.: _____
(*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*)