

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**SPĒĒK – OGLES KOMPOZĪTU MEMBRĀNU
SINTĒZE UN FIZIKĀLO ĪPAŠĪBU RAKSTUROŠANA**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Giorgi Muškudiani**

Studenta apliecības nr.: gm17027

Darba vadītājs: Asoc. prof., Dr. chem. Guntars Vaivars

RĪGA

2019

ANOTĀCIJA

SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu sintēze un fizikālo īpašību raksturošana.

Muškudiani G.; zinātniskais vadītājs: Asoc. prof., Dr. chem. Vaivars G. Maģistra darbs, 50 lappuses, 22 attēli, 4 tabulas, 41 literatūras avots. Latviešu valodā.

Darbā ir apskatīta SPĒĒK sintēze un SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu izgatavošana, daļiņu disperģēšanai izmantojot ultraskaņu. Iegūtām membrānām tika veikts mehāniskās izturības tests, kura rezultātā tika noteikts tecēšanas robežspriegums un maksimālā elastīgā deformācija. SPĒĒK membrānām tika izmērīts virsmas dzeta potenciāls. Ir pētītās membrānu termiskās īpašības ar termogravimetrisko analīzi. Membrānu virsmas morfoloģija tika izpētīta ar SEM.

SPĒĒK, OGLES KOMPOZĪTU MEMBRĀNAS, MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS, SEM, VIRSMAS DZETA POTENCIĀLS, TGA

ABSTRACT

SPEEK – carbon composite membranes synthesis and characterization of physical properties. Mushkudiani G.; supervisor Asoc. prof, Dr. chem. Vaivars G. Master's thesis, 50 pages, 22 figures, 4 tables, 41 literature reference. In Latvian.

In this study synthesis of SPEEK and SPEEK – carbon composite membranes, was described and the membranes were prepared and homogenized using ultrasonic dispersion method. Mechanical stability test was performed for the membranes and maximal stress and strain were determined. Also, surface zeta potential of the membranes was investigated. Thermal properties of membranes were determined by thermogravimetric analysis. The membrane morphology was investigated by SEM.

SPEEK, CARBON COMPOSITE MEMBRANES, MECHANICAL PROPERTIES, SEM, SURFACE ZETA POTENTIAL, TGA.

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. PĒĒK	8
1.2. SPĒĒK	9
1.3. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana	9
1.4. SPĒĒK membrānas	11
1.4. SPĒĒK – kompozītu membrānu mehāniskās īpašības	12
1.5. Virsmas dzeta potenciāls	15
1.6. SPĒĒK kompozītu membrānu termogravimetriskā analīze	17
1.7. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu morfoloģija	19
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	21
2.1. Izmantotā aparatūra, trauki un reaģenti	21
2.2. SPĒĒK sintēze	22
2.3. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana	23
2.4. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu izgatavošana, izmantojot ultraskaņas disperģēšanas metodi	23
2.5. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu mehānisko īpašību noteikšana	24
2.6. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu virsmas dzeta potenciāla mērīšana	24
2.7. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu termogravimetriskā analīze	25
2.8. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu morfoloģijas pētīšana ar SEM	25
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	26
3.1. SPĒĒK sintēze	26
3.2. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana	26
3.3. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu izgatavošana	27
3.4. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu mehānisko īpašību raksturošana	28
3.5. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu virsmas dzeta potenciāla mērīšana	35
3.6. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu termogravimetriskā analīze	38
3.7. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu virsmas pētīšana ar SEM	40
SECINĀJUMI	44
LITERATŪRAS AVOTI	46

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

- PĒĒK – poli(ēter ēter ketons);
SPĒĒK – sulfonēts poli(ēter ēter ketons);
DMF – dimetilformamīds;
SP – sulfonēšanas pakāpe;
IEC – jonu apmaiņas kapacitāte;
 σ – spriegums;
 ε – elastīgā deformācija;
 σ_{\max} – tecēšanas robežspriegums;
 ε_{\max} – maksimālā elastīgā deformācija;
SEM – skenējošais elektronu mikroskops;
TGA – termogravimetriskā analīze.

IEVADS

Mūsdienās ir pieaugusi interese ilgtspējīgās enerģijas iegūšanai. Polimēra elektrolīta membrānu degšūna ir uzskatīta par perspektīvo tehnoloģiju tīrās enerģijas iegūšanai [1]. Parasti degšūnās par protonu vadošo membrānu izmanto *Nafion*, bet sulfonētā poli(ēter ēter ketona) (SPĒĒK) membrānām ir līdzīgās īpašības. SPĒĒK membrānas ir daudz lētākas un ir viegli sintezējamās laboratorijā [2, 3]. SPĒĒK membrānu īpašību uzlabošanai tām ir iespējams pievienot dažādas piedevas, piemēram, oglekļa nanocaurulītes, nanošķiedras vai aktīvo ogli [2]. Piedevas spēj uzlabot svarīgās membrānu īpašības, tādas kā protonu vadītspēja, mehāniskā un termiskā izturība [2, 4]. SPĒĒK membrānas ir iespējams šķērssaistīt, kas arī ļauj panākt būtisku membrānu īpašību uzlabošanu [2].

Kā piedeva SPĒĒK membrānām tika izvēlēta ogle, jo tā ir daudz lētāka par grafēnu un oglekļa nanodaļiņam, bet, neskatoties uz to, spēj uzlabot SPĒĒK membrānu īpašības. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu izgatavošanā ir svarīga ogles daļiņu vienmērīgā disperģēšana, jo oglei ir tieksme aglomerēties un rezultātā stipri pasliktinās membrānu īpašības. Ogles daļiņu disperģēšanai izmanto ultraskaņas metodi. Membrānas suspensiju pirms žāvēšanas apstrādā ar ultraskaņu, tas novērš aglomerātu rašanos un padara dispersiju stabilāku [2]. Lai labāk novērtētu membrānu struktūru, to virsma tika izpētīta ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM). SEM ļauj novērtēt membrānu virsmas gludumu, viendabīgumu, aglomerātu un sīko defektu esamību struktūrā. Pēc SEM iegūtām bildēm ir iespējams secināt vai ogles daļiņu disperģēšana ir notikusi pilnīgi un vai membrānām ir nozīmīgie defekti, kuri spēs pasliktināt to īpašības [2, 4].

Veicot membrānām mehāniskās izturības testu (raušanas testu) ir iespējams noteikt svarīgākas mehāniskās īpašības: tecēšanas robežspriegumu un maksimālo elastīgo deformāciju. Membrānu mehāniskās īpašības ir svarīgs rādītājs, kas ļauj spriest par to, kādu maksimālo slodzi spēj izturēt membrāna un cik ilgi tā spēs kalpot pie noteiktās slodzes [1 – 3]. Membrānu virsmas dzeta potenciāls ļauj spriest par virsmas īpašībām, kuras ir svarīgas membrānu tālākajā izmantošanā, tādas kā ķīmiskā izturība, uzbriešanas spēja, aktivitāte [2]. Veicot SPĒĒK membrānām termogravimetrisko analīzi ir iespējams noteikt izmaiņas membrānās konkrētajās temperatūrās un kad notiek membrānas struktūras sagraušana un degradācija [1]. Novērtējot SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu fizikālās īpašības kopumā, ir iespējams noteikt, kā ogle ietekmē SPĒĒK membrānas un kāda tām ir perspektīva būt izmantojamām degšūnās [1 – 4].

Darba mērķis:

Raksturot SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu fizikālās īpašības atkarībā no ogles procentuāla satura.

Darba uzdevumi:

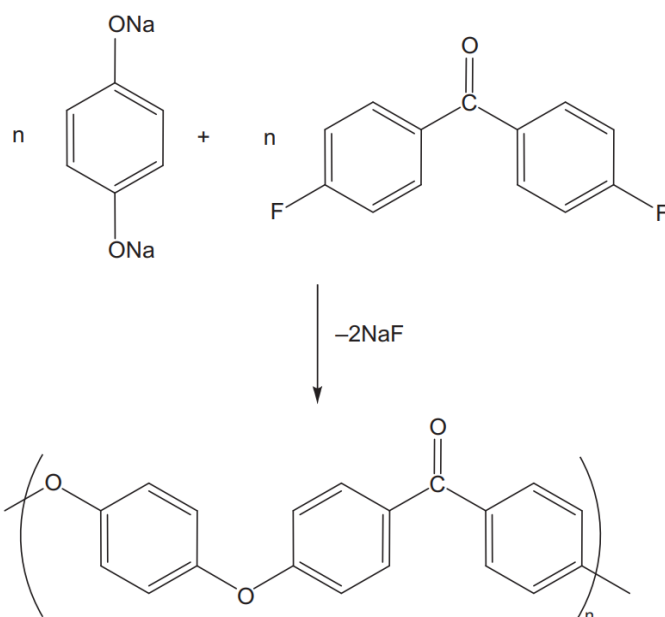
1. Sintezēt SPĒĒK, veicot PĒĒK sulfonēšanu.
2. Izgatavot divās paralēlas SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu sērijas, izmantojot ogles daļiņu ultraskaņas disperģēšanas metodi.
3. Raksturot SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu mehāniskās īpašības, veicot raušanas testu, lai noteiktu tecēšanas robežspriegumu un maksimālo elastīgo deformāciju.
4. Novērtēt dzeta potenciāla izmaiņas membrānām atkarība no ogles procentuāla satura.
5. Raksturot membrānu termiskās īpašības, veicot termogravimetrisko analīzi.
6. Novērtēt membrānu virsmas morfoloģiju ar skenējošo elektronu mikroskopu.

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) [1]. PĒĒK pieder pie poliariilēterketonu grupas (puskristāliskie aromātiskie polimēri ar keto un ēteriskām grupām galvenā ķēdē) [5].

Attēlā 1.1. ir parādītā PĒĒK sintēzes reakcija, kuru izmanto vairumā gadījumos [1, 5].



1.1. att. PĒĒK sintēzes reakcija [5]

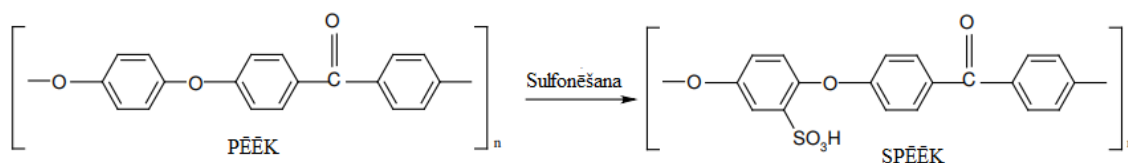
PĒĒK daudz izmanto dažādos mehānismos, jo tam ir liela mehāniskā izturība un nodilumizturība. PĒĒK ir termiski stabils un ķīmiski izturīgs materiāls, tāpēc tas spēj aizvietot pat metāliskās un keramiskās detaļas mehānismos [6]. No PĒĒK izgatavo mehānismu iekšējās kustīgās daļas. Pateicoties PĒĒK ķīmiskai izturībai to izmanto arī ķīmisko iekārtu detaļu izgatavošanai [5].

PĒĒK ir hipoalerģēns materiāls, tāpēc to ir iespējams izmantot medicīnā par implantu materiālu. PĒĒK jau tagad izmanto par zobu implantu materiālu un pašlaik notiek pētīšana par PĒĒK potenciālo pielietojumu par kaulu implantu, jo pievienojot PĒĒK dažādas piedevas, ir iespējams regulēt to cietību un elastību [1, 6].

1.2. SPĒĒK

SPĒĒK – sulfonēts poli(ēter ēter ketons). SPĒĒK ir lēts un viegli sintezējams laboratorijā materiāls, no kura ir iespējams izgatavot protonu vadošās membrānas, kuras pēc īpašībām ir līdzīgās *Nafion* membrānām [7, 8].

Attēlā 1.2. ir parādīta PĒĒK sulfonēšanas reakcija.



1.2. att. PĒĒK sulfonēšanas reakcija [9]

SPĒĒK sintēzei parasti izmanto sērskābi, jo sulfonēšanas reakcija ar to notiek pietiekami lēni. Izpētot reakcijas kinētiku, ir iespējams ar lielu precizitāti paredzēt, kādu sulfonēšanas pakāpi sasniegs SPĒĒK pēc noteiktā laika, veicot sintēzi noteiktā temperatūrā [1, 9]. Sulfonēšanas pakāpe (SP) spēj stipri ietekmēt SPĒĒK nozīmīgās īpašības membrānu izgatavošanai, tādas kā šķīdība dimetilformamīdā (DMF) un ūdenī. Optimāla SPĒĒK sulfonēšanas pakāpe membrānu izgatavošanai, izmantojot par šķīdinātāju DMF ir 0,8 – 0,9, jo pie SP mazākām par 0,8 – SPĒĒK grūti un nepilnīgi šķīst DMF, bet pie SP lielākām par 0,9, SPĒĒK sāk pietiekoši labi šķīst ūdenī un no tā nav iespējams izmazgāt sērskābes atliekas pēc sintēzes, jo mazgāšanas laikā SPĒĒK veido gēlu [2, 10].

Iepriekšējos darbos tika noteikts, ka optimālā temperatūra, izmantojot sērskābi SPĒĒK sintēzei ir 60⁰C. Pie tādas temperatūras reakcijas ātrums ir pietiekams, lai par 8 stundām sasniegtu sulfonēšanas pakāpi 0,8 – 0,9. Sintēzes rezultāts ir atkārtojams un paredzams [2].

1.3. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana

SPĒĒK sulfonēšanas pakāpe parāda, kāda daļa no PĒĒK ir sulfonētā [7]. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpe spēj ietekmēt polimera īpašības un ir svarīgi precīzi to noteikt. SP ir iespējams noteikt ar vairākām metodēm, piemēram, kodolmagnētiskās rezonances spektroskopija, rentgenfluorescence, rentgendifraktometrija [1, 11]. Tomēr, izplatītākā ir klasiskā SPĒĒK SP noteikšanas metode, izmantojot skābju – bāzu titrēšanu ar nātrija hidroksīda šķīdumu, fenolftaleīna klātbūtnē, jo tā ir vienkārša, ātra un pietiekami precīza [11].

Pirms titrēšanas SPĒĒK ir jāievieto nātrija hlorīda šķīdumā, lai varētu notikt jonu apmaiņa starp sulfongrupas protonu un nātrija jonu no nātrija hlorīda. Jonu apmaiņas rezultātā SO₃H grupa mainās uz SO₃Na [7, 11].

SPĒĒK sulfonēšanas pakāpi definē formula 1.1. [7]

$$SP = \frac{n_{SPĒĒK}}{n_{SPĒĒK} + n_{PĒĒK}} \quad (1.1.)$$

kur SP – sulfonēšanas pakāpe;
 $n_{SPĒĒK}$ – SPĒĒK daudzums, mol;
 $n_{PĒĒK}$ – PĒĒK daudzums, mol.

Sulfonēšanas pakāpi rēķina pēc formulas 1.2. [7]

$$SP = \frac{288 \cdot IEC}{1000 - 80 \cdot IEC} \quad (1.2.)$$

kur IEC – jonu apmaiņas kapacitāte, mmol/g;
 SP – sulfonēšanas pakāpe.

Formula 1.2. izriet no formulām: 1.3., 1.4., 1.5. [7]

$$IEC = \frac{n_{SPĒĒK}}{m_{SPĒĒK}} \cdot 1000 \quad (1.3.)$$

$$n_{SPĒĒK} = 0,001 \cdot IEC \quad (1.4.)$$

$$n_{PĒĒK} = \frac{1 - 0,001 \cdot IEC \cdot M_{SPĒĒK}}{M_{PĒĒK}} \quad (1.5.)$$

kur IEC – jonu apmaiņas kapacitāte, mmol/g;
 $n_{SPĒĒK}$ – SPĒĒK daudzums, mmol;
 $n_{PĒĒK}$ – PĒĒK daudzums, mmol;
 $M_{SPĒĒK}$ – SPĒĒK molmasa (368 g/mol);
 $M_{PĒĒK}$ – PĒĒK molmasa (288 g/mol).

1.4. SPĒĒK membrānas

SPĒĒK membrānas pēc savām īpašībām ir līdzīgās *Nafion* membrānām, tāpēc tās ir iespējams izmantot par protonu vadošām membrānām degšūnās [7]. SPĒĒK membrānām bez piedevām ir sliktāka protonu vadītspēja, mehāniskā izturība un citas īpašības, nekā *Nafion* membrānām [2, 12].

Lai uzlabotu SPĒĒK membrānu īpašības tām ir iespējams pievienot dažādas piedevas, tādas kā ogli, oglekļa nanošķiedras un nanocaurulītes, grafēnu, jonu šķidrums un citus. Oglekļa piedevas spēj paaugstināt membrānu mehānisko izturību, savukārt jonu šķidrums – protonu vadītspēju [2, 3, 17]. Oglekļa nanocaurulītes, vienmērīgi disperģējoties SPĒĒK membrānās, spēj šķērssaistīt tās. DMF novērš poru rašanās membrānās, veidojot mehāniski izturīgāku struktūru [17].

SPĒĒK membrānas biežāk izgatavo ar liešanas uz stikla metodi. Metodes būtība ir tāda, ka polimēra šķīdumu vai dispersiju izlej uz gludas stikla virsmas ar ierobežojumu (parasti šīm nolūkam izmanto Petri trauciņus) [13]. Polimēra šķīdums vienmērīgi sadalās trauciņā un to žāvē līdz sausam atlikumam. Uz Petri trauciņa paliek cieta membrāna, kuru ir iespējams izņemt un izmantot tālākiem mērķiem [3, 13].

Izgatavojot SPĒĒK – ogles kompozītu membrānas, galvenais uzdevums ir pagūt vienmērīgu ogles daļiņu disperģēšanu membrānas struktūrā. Ogles mikrodaļiņas, kā arī oglekļa nanodaļiņas spēj veidot aglomerātus membrānu struktūrā, kuri pasliktina membrānu mehāniskās un termiskās īpašības [14 – 16].

Daļiņu disperģēšanai ir iespējams izmantot ilgstošo mehānisko maisīšanu ar magnētisko maisītāju un šāda metode strādā pietiekoši labi nanodaļiņu disperģēšanai. Biežāk to izmanto grafēna vai grafēna oksīda daļiņu disperģēšanai [14].

Vēl viena metode daļiņu disperģēšanai ir apstrāde ar ultraskaņu [15, 16]. Salīdzinot ar mehānisko maisīšanu, ultraskaņas metodei ir daudz priekšrocību, tādu kā mazs laika patēriņš (parasti 30 minūtes) un stabilākas dispersijas [2, 3].

Ar ultraskaņu parasti disperģē daļiņas, kurām ir tieksme aglomerēties [15]. Ultraskaņa novērš aglomerātu rašanās iespējas dispersijā un kā rezultātā arī membrānu struktūrā [16]. Vēl viena ultraskaņas disperģēšanas metodes priekšrocība, salīdzinot ar mehānisko maisīšanu, ir iespēja izvēlēties ultraskaņas jaudu konkrētai dispersijai [15]. No ultraskaņas jaudas ir atkarīga dispersiju stabilitāte, daļiņu disperģēšanas viendabīgums un arī nevēlamo parādību novēršana disperģēšanas laikā, tādu kā daļiņu aglomerēšanās, vai polimēra nepilnīgā šķīšana [2, 16]. Iepriekš minētus efektus ir iespējams samazināt, izvēlējoties pareizo ultraskaņas disperģēšanas iekārtu un nepieciešamo jaudu [15, 16].

1.4. SPĒĒK – kompozītu membrānu mehāniskās īpašības

Polimēru materiālu mehāniskās īpašības svarīgi novērtēt, ņemot vērā polimēru izmantošanu, īpaši, kad polimērs ir izmantojams mehānismu detaļu izgatavošanai, kurām ekspluatācijas procesā tiek pielikta slodze [18]. Polimēru – kompozītu membrānām to mehāniskās īpašības spēj raksturot daļiņu disperģēšanas viendabīgumu, membrānu kvalitāti un tālākās izmantošanas iespējamību [17].

Galvenās membrānu mehāniskās īpašības ir tecēšanas robežspriegums (σ_{max}) un maksimālā elastīgā deformācija (ϵ_{max}). Tecēšanas robežspriegums ir materiālam pieliktais spriegums, pie kura sprieguma attiecība pret pagarinājumu kļūst nelineāra [19]. Pēc tecēšanas robežsprieguma materiāls deformējas tik stipri, ka sāk “tecēt” (nespēj relaksēties iepriekšējā stāvoklī). Citiem vārdiem sakot, tecēšanas robežspriegums parāda to sprieguma maksimumu, pie kura materiāls spēj relaksēties iepriekšējā stāvoklī bez deformācijas [20].

Maksimālā elastīgā deformācija parāda to, cik stipri ir iespējams izstiept materiālu līdz pārtrūkšanai [2]. Tecēšanas robežspriegums un maksimālā elastīgā deformācija ir atkarīgi no polimēra kopējās elastības. Neelastīgam materiālam tecēšanas robežspriegums un maksimālā elastīgā deformācija sakrīt, jo neelastīgs materiāls ir trausls un nespēj “tecēt”, tas pārtrūkst pie tecēšanas robežsprieguma [19].

Puselastīgs materiāls, tāds kā SPĒĒK, spēj izstiepties pēc tecēšanas robežsprieguma, tāpēc SPĒĒK membrānām tecēšanas robežspriegums un maksimālā elastīgā deformācija ir divi dažādi punkti [21]. Puselastīgiem polimēriem maksimālā elastīgā deformācija parasti nepārsniedz 100% [2]. Elastīgiem materiāliem (elastomēriem) tecēšanas robežspriegums nav izteikts, bet maksimālā elastīgā deformācija ir lielāka par 100% [19].

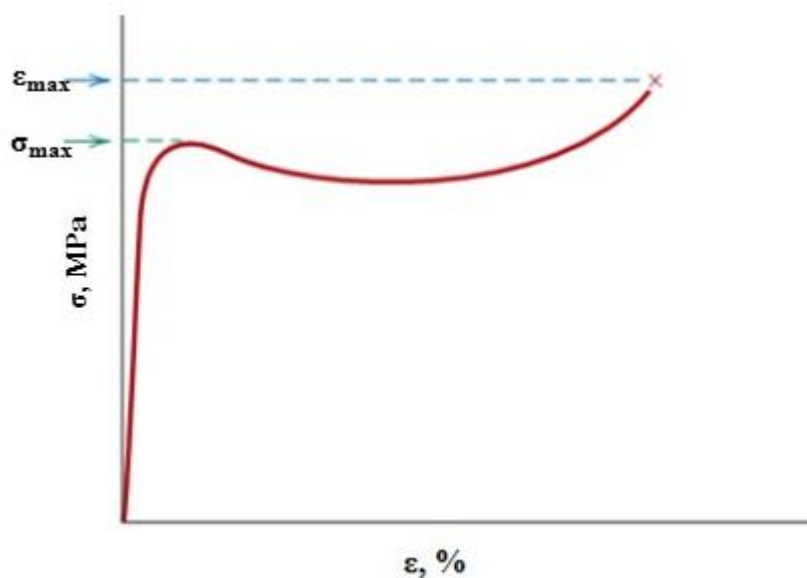
Lai noteiktu polimēra mehāniskās īpašības izmanto raušanas testu. Testa būtība ir tāda, ka polimēra paraugu iestiprina starp spailēm un iekārta velk paraugu uz leju ar vienmērīgo ātrumu, reģistrējot pielikto spriegumu un elastīgo deformāciju (relatīvi pret sākuma izmēriem) [22]. Paraugam ir jābūt speciāla forma, lai raušana būtu reproducējama un datus būtu iespējams salīdzināt savā starpā. Attēlā 1.3. ir parādīta parauga forma raušanas testam [19].



1.3. att. Polimēra parauga forma raušanas testam [19]

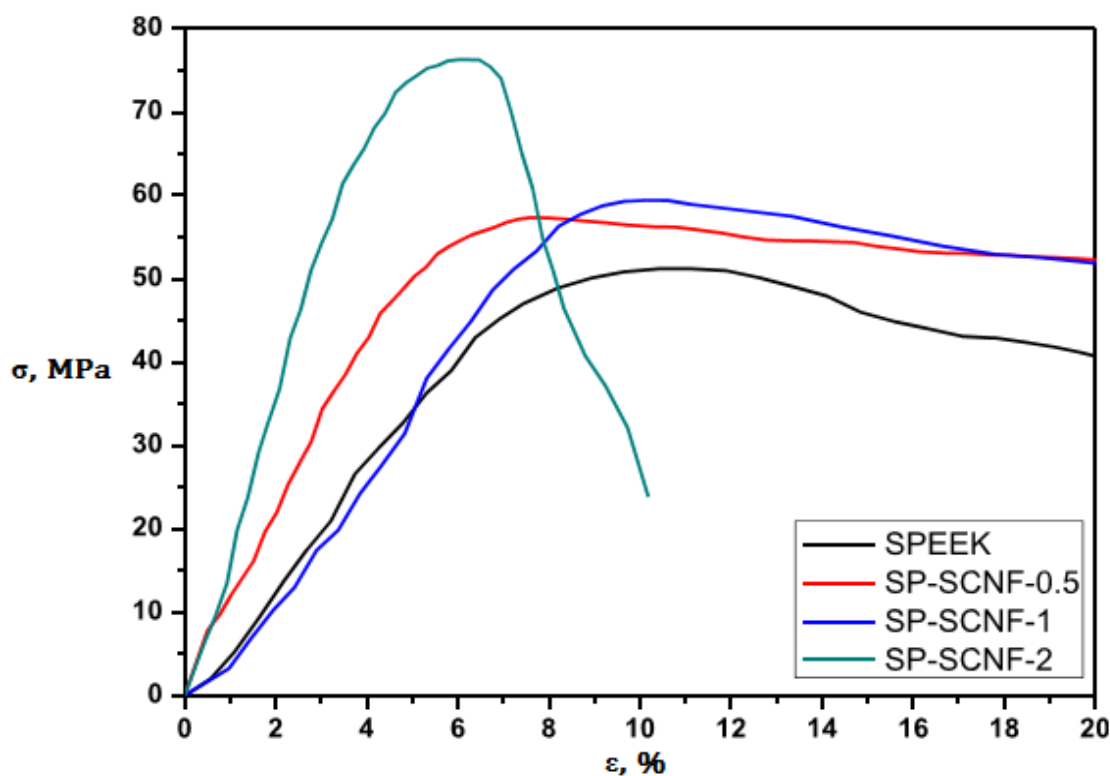
Kā redzams no 1.3. attēla paraugam pa vidu ir šaurāka josla, kur notiek parauga pārtrūkšana. Paraugu iestiprina spailēs tā, lai parauga gali (baltie) tika novietoti spailēs un būtu redzama tikai vidējā (nokrāsota) daļa. Iestiprinot paraugu tādā veida panāk, ka visiem paraugiem pārtrūkšana notiek viena vietā (pa vidu). Ja paraugs raušanas laikā pārtrūkst tuvu pie spailēm, vai izslīd no spailēs, rezultātu uzskata par nekorekto [19].

Raušanas testa rezultātā rodas raušanas līkne, no kuras ir iespējams nolasīt polimēra tecēšanas robežspriegumu un maksimālo elastīgo deformāciju. Attēlā 1.4. ir parādīta polimēra raušanas līkne. Uz X ass parādīta elastīgā deformācija (ε , %), uz Y ass – pieliktais spriegums (σ , MPa). Ir norādīts, kur no līknes nolasa tecēšanas robežspriegumu (σ_{max}) un maksimālo elastīgo deformāciju (ε_{max}).



1.4. att. Polimēra parauga raušanas līknes piemērs [23]

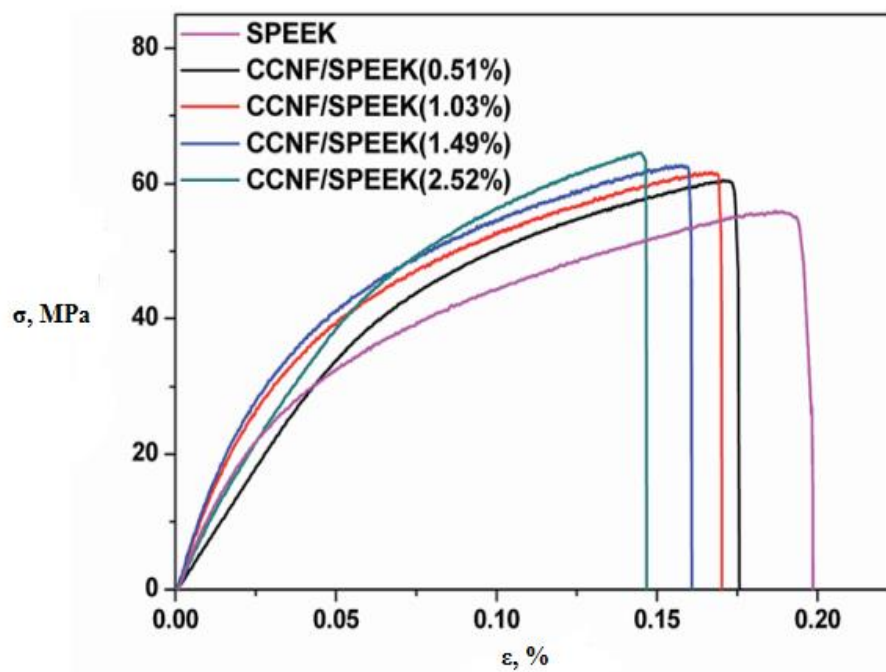
Attēlā 1.5. ir parādītās līknes, kas ir iegūtās, veicot raušanas testu SPĒĒK – oglekļa nanocaurulīšu kompozītu membrānām.



1.5. att. SPĒĒK – oglekļa nanocaurulišu kompozītu membrānu raušanas testa rezultāti [25]

Attēla 1.5. ir parādītā raušanas līkne tīrai SPĒĒK membrānai (SPEEK) un SPĒĒK – oglekļa nanocaurulišu kompozītu membrānu raušanas līknes (SP – SCNF), katrai līknei attiecīgi ir norādīts oglekļa nanocaurulišu procentuālais sastāvs membrānā.

No attēla 1.5. ir redzams, ka oglekļa nanocaurulītes paaugstina SPĒĒK membrānu tecēšanas robežspriegumu, bet samazina to maksimālo elastīgo deformāciju. Oglekļa nanocaurulītes padara SPĒĒK membrānu mehāniski izturīgāku, bet trauslāku (mazāk elastīgu). Līdzīgā aina ir novērojama arī pievienojot SPĒĒK membrānām oglekļa nanošķiedras. Attēlā 1.6. ir parādīti SPĒĒK – oglekļa nanošķiedru kompozītu membrānu raušanas līknes. Attēlā ir parādītās līknes tīrai SPĒĒK membrānai (SPEEK) un SPĒĒK – oglekļa nanošķiedru kompozītu membrānu līknes (CCNF/SPEEK), katrai līknei attiecīgi procentos ir norādīts oglekļa nanošķiedru sastāvs membrāna [25].



1.6. att. SPĒĒK – oglekļa nanošķiedru kompozītu membrānu raušanas testa rezultāti [26]

No attēla 1.6. ir redzams, ka oglekļa nanošķiedras, tāpat kā oglekļa nanocaurulītes paaugstina SPĒĒK membrānu tecēšanas robežspriegumu un samazina to elastību.

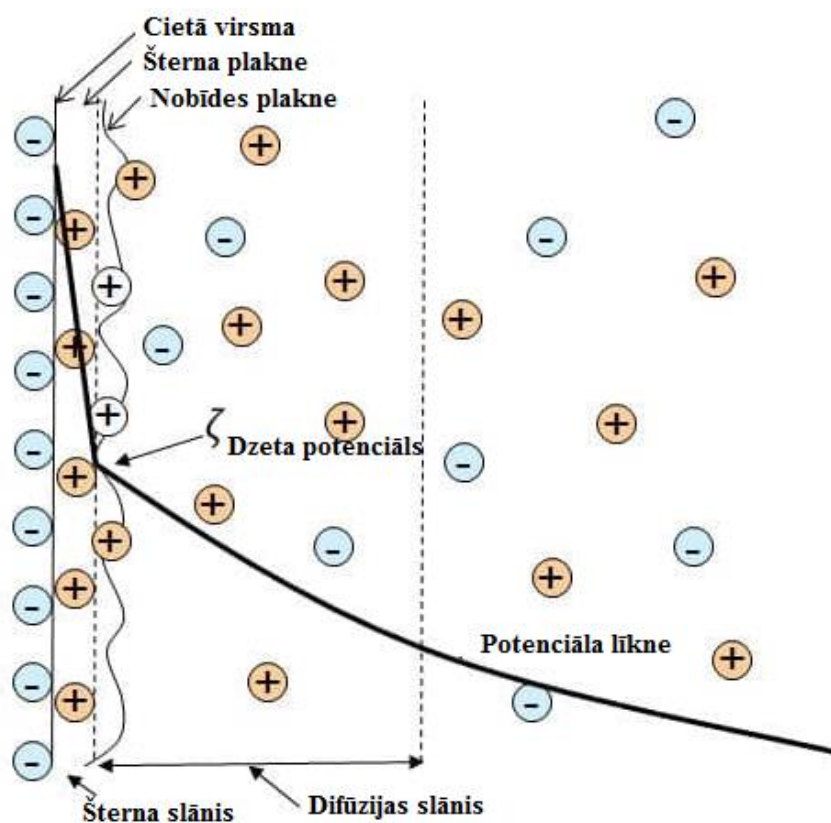
Kopumā ir redzams, ka oglekļa nanodaļiņas spēj paaugstināt SPĒĒK membrānu tecēšanas robežspriegumu, samazinot to elastību [23, 24]. Pievienojot ogles mikrodaļiņas SPĒĒK membrānām ir sagaidāma līdzīgā tendence, bet ogles pievienošana nesamazina membrānu elastību tik stipri, kā nanodaļiņu pievienošana, tas nozīmē, ka SPĒĒK membrānas nepaliks pārāk trauslas [2].

SPĒĒK membrānu mehānisko īpašību uzlabošanai ir iespējams izmantot arī citas piedevas, tādas kā cirkonija dioksīds, titāna oksīda nanodaļiņas, grafēns un jonu šķidrums [1, 2, 25]. Pārsvara visos gadījumos ir novērojama tendence, ka paaugstinoties SPĒĒK membrānu tecēšanas robežspriegumam, kritas membrānu elastība [24 - 27].

1.5. Virsmas dzeta potenciāls

Dzeta potenciālu parasti izmanto koloīdu un nanodaļiņu dispersiju sistēmu stabilitātes raksturošanai. Cietiem materiāliem mēra virsmas dzeta potenciālu. Virsmas dzeta potenciāls ir elektriskais potenciāls dubultslānī, kas rodas starp nekustīgo – Šterna (*Stern*) un kustīgo – elektrolīta fāzi. Faktiski to izsaka kustīgās un nekustīgās dubultslāņa fāzes potenciālu starpība [28].

Pēc Šterna elektriskā dubultslāņa modeļa, joniem ir noteikts rādiuss un tie nespēj bezgalīgi pietuvoties pie cietās virsmas. Savukārt, daži joni spēj absorbēties uz virsmas, veidojot nekustīgo Šterna slāni. Attēlā 1.7. ir parādīts Šterna elektriskā dubultslāņa modelis [29].



1.7. att. Šterna elektriskā dubultslāņa modelis [29]

Attēlā 1.7. ir redzams, ka dzeta potenciāls rodas uz nobīdes plaknes (*share plane*), tā ir nosacīta robeža starp Šterna slāni un difūzijas slāni [30].

Virsmas dzeta potenciāls raksturo materiāla virsmas aktivitāti, reaģētspēju, hidrofobitāti un daudzus citus parametrus. Dzeta potenciāls ir stipri atkarīgs no konkrēta materiāla vairākām īpašībām, tādām kā uzbriešanas spēja, virsmas gludums un citiem. Dzeta potenciāls ir atkarīgs no pH, pie kura tas tiek mērīts un, ja mērīšanas laikā pH mainās, tas spēj ietekmēt dzeta potenciāla vērtības [28, 29]. Ir konstatēts, ka dzeta potenciāls ir stipri atkarīgs no izmantoto reaģentu un šķīdumu tīrības [29].

Lai noteiktu virsmas dzeta potenciālu, izmēra straumēšanas potenciālu (plūsmas potenciālu). Straumēšanas potenciāls rodas, elektrolītam cirkulējot gar lādēto parauga virsmu, tādā veidā rodas strāva, kuras izmaiņas mēra divos elektrolīta kanāla galos. Strāvas stiprumu diference dod straumēšanas potenciālu [29, 30].

Straumēšanas potenciāla mērīšanas tehnika ir tāda pati kā dzeta potenciāla mērīšanai. Pirms mērīšanās ar dozatoru precīzi regulē elektrolīta pH. Membrānu iestiprina starp kanālu, pa kuru tiks padots elektrolīts un references materiālu (biezāk izmanto teflonu) tā, lai elektrolīts tiktu padots caur membrānu ar vajadzīgo spiedienu, kuru ir iespējams regulēt [30].

Dzeta potenciāls ir saistīts ar straumēšanas potenciālu ar Helmholtza – Smolučovska (*Helmholtz – Smoluchowsky*) vienādojumu 1.6 [31].

$$U_{str} = \frac{\varepsilon_{rs} \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta \cdot K_L} \cdot \Delta P \quad (1.6)$$

kur: U_{str} – straumēšanas potenciāls, mV;
 ε_{rs} – elektrolīta relatīvā elektriskā caurlaidība;
 ε_0 – vakuuma elektriskā caurlaidība, F/m;
 ζ – dzeta potenciāls, mV;
 η – dinamiskā elektrolīta viskozitāte, kg/m*s;
 ΔP – spiediena starpība, Pa;
 K_L – elektrolīta elektrovadītspēja, S/m.

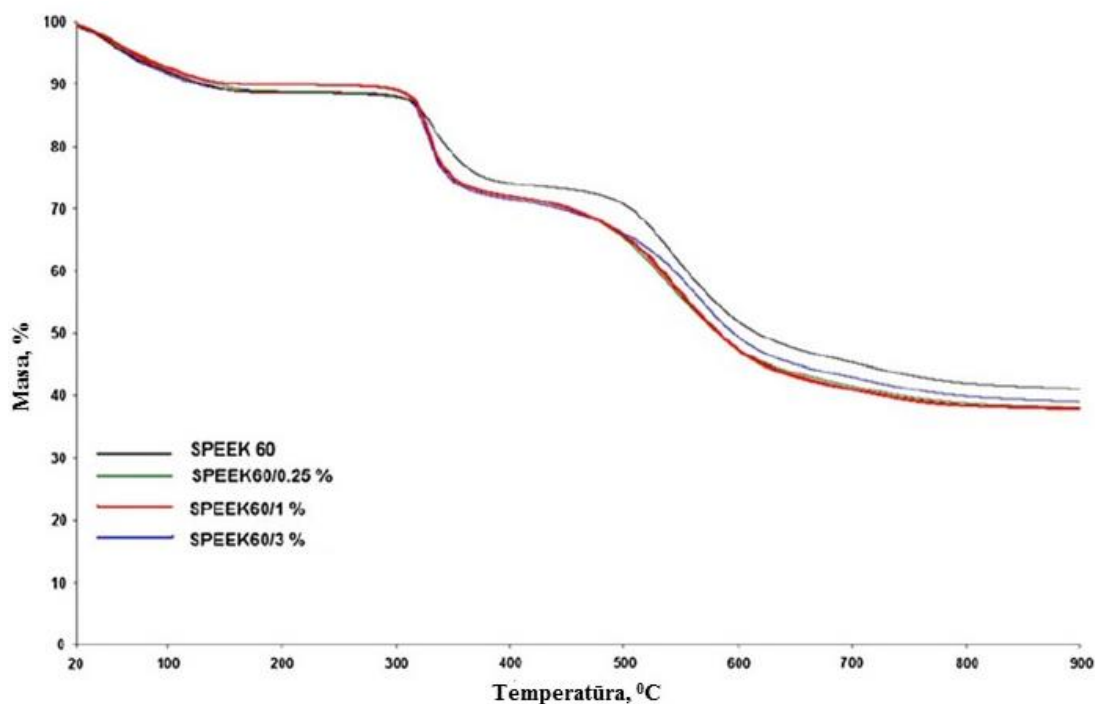
1.6. SPĒĒK kompozītu membrānu termogravimetriskā analīze

Termogravimetriskā analīze (TGA) parāda parauga masas zudumus atkarībā no temperatūras. Ar TGA ir iespējams noteikt ūdens vai citu šķīdinātāju klātbūtni paraugā un noteikt, pie kādām temperatūrām paraugā notiek termiskās pārvērtības un termiskā degradācija. Ar TGA ir iespējams analizēt vairākus materiālus: polimērus, pulverus, metālus un citus materiālus. Metodi ir iespējams pielāgot konkrētam paraugam, mainot tauka materiālu, sildīšanas temperatūras apgabalu un citus parametrus [32].

Termogravimetriskās analīzes iekārtas darba princips ir sekojošs: uz jūtīgiem svāriem speciālajā trauciņā ievieto paraugu. Svāri ir ievietoti mērīšanas kamerā, kur ir iespējams padot argonu, lai novērstu parauga oksidēšanas mērīšanas procesā. Ar programatūras palīdzību ieregulē sildīšanas ātrumu kamerā (K/min) un maksimālo temperatūru, līdz kurai paraugs tiks sasildīts. Tālāk, iekārta reģistrē parauga masas izmaiņas atkarībā no temperatūras [1, 33].

Svarīgie parametri SPĒĒK – kompozītu membrānām, kurus ir iespējams noteikt, veicot termogravimetrisko analīzi ir ūdens saturs, šķīdinātāja atlieku saturs un desulfonēšanas (sulfongrupas atdalīšanas) temperatūra [34].

Attēla 1.8. ir parādīti SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu termogravimetriskās līknes.[34].



1.8. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu termogravimetriskās līknes [34]

Attēlā 1.8. ir parādītas termogravimetriskās līknes tīrai SPĒĒK membrānai (SPEEK 60) un SPĒĒK – ogles kompozītu membrānām ar dažādo ogles saturu (0,25%; 1%; 3%), katrai līknei attiecīgi ir norādīts ogles procentuālais saturs membrānā. No attēla ir redzams, ka TGA līknes ir iespējams nosacīti sadalīt uz temperatūras posmiem (100 – 300°C; 300 – 450°C un 450 – 900°C) [34].

Katrā temperatūras posmā membrānas parauga masas zudumi ir saistīti ar procesiem, kuri notiek ar paraugu šajā temperatūrā. Intervālā 100 – 300°C notiek ūdens un DMF atlieku iztvaikošana no membrānas [35]. Svarīgākais termiskais process SPĒĒK membrānām ir desulfonēšana, tā parāda līdz kādai temperatūrai membrāna ir stabila, jo pēc desulfonēšanas notiek tikai PĒĒK termiskā degradācija [36]. SPĒĒK desulfonēšana pēc dažādiem datiem notiek temperatūrā no 300 līdz 400°C [35, 36]. Ir redzams, ka līknes atrodas tuvu viena otrai, tas nozīmē, ka ogle nespēj nozīmīgi izmainīt SPĒĒK membrānu termiskās īpašības.

Analizējot paraugu TGA līknes nav iespējams precīzi raksturot procesus, kuri notiek ar membrānas paraugu konkrētā temperatūras intervālā, jo termiskā sadalīšanās ir sarežģīts process un vienā temperatūras intervālā nenotiek tikai viens process. Visi SPĒĒK membrānas termiskās sadalīšanas procesi: ūdens un šķīdinātāja iztvaikošana, sulfongrupu atdalīšana un

degradācija, notiek daļēji pārklājoties. Pie vienas temperatūras var notikt divi vai trīs paralēli procesi [37].

Lai precīzi noteiktu, kas notiek ar SPĒĒK membrānas paraugu konkrēta temperatūras intervālā, izmanto masspektrometrisko analīzi. Šīm nolūkam TGA iekārtu savieno ar masspektrometru un analizē sadegšanas produktus, kuri rodas no parauga analīzes laikā.

1.7. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu morfoloģija

SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu morfoloģijas pētīšanai izmanto skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) [34]. Membrānu morfoloģiju pēta, lai noteiktu virsmas un struktūras defektu esamību, kuri spēj pasliktināt membrānu īpašības. Vizuāli nav iespējams pietiekami labi novērtēt membrānas virsmu [2]. Attēlā 1.9. ir parādīts SPĒĒK – ogles kompozītu membrānas fragments ar ogles saturu 0,25% [34].

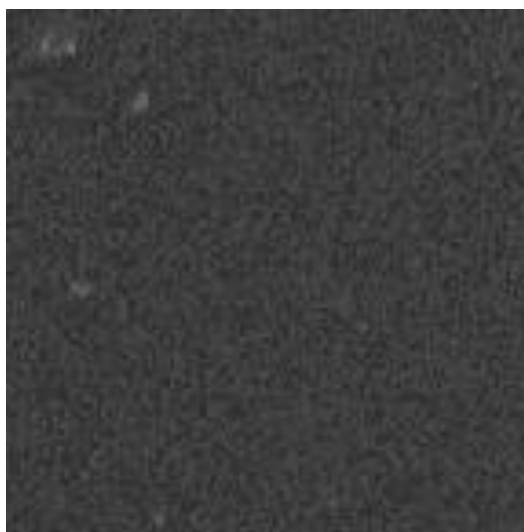


1.9. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānas virsma ar ogles saturu 0,25%[34]

Nelieli gaisa burbuļi un mikroplaisas rodas membrānu izgatavošanas procesā un no tiem nav iespējams pilnīgi izvairīties, bet atsevišķās mikroplaisas un nelieli gaisa burbuļi nespēj pasliktināt membrānu īpašības. Gaisa burbuļi un mikroplaisas spēj ietekmēt membrānu īpašības tikai tad, kad tie sagrupējas vienā vietā membrānā [2, 3]. Ogles daļiņām ir tieksme aglomerēties un to aglomerāti spēj nozīmīgi izmainīt membrānu struktūru un virsmu, kas savukārt stipri izmaina membrānu īpašības[4, 15, 16].

SEM attēla iegūšanai izmanto fokusēto elektronu kūli ar augsto enerģiju. Elektroni, mijiedarbojoties ar parauga virsmu, nonāk uz detektoru veidojot attēlu, kurš tiek parādīts datora ekrānā. Elektronu kūlis iespiežas parauga virsmā par dažiem mikroniem, tāpēc SEM attēlos ir iespējams saskatīt objektus, kuri atrodas tuvu pie parauga virsmas. Lai būtu iespējams izmantot SEM, paraugam ir jābūt elektrovadošam, vai pārklātām ar elektrovadošo vielu [38].

Attēlā 1.10. ir parādīts SEM attēls SPĒĒK – oglekļa nanocaurulīšu kompozītu membrānai.



1.10. att. SPĒĒK – oglekļa nanocaurulīšu kompozītu membrānas virsma. SEM attēls [39]

Attēlā 1.10. ir redzams, ka membrānas virsma ir bez defektiem [39]. Tas parāda, ka oglekļa nanocaurulītes neaglomerējās membrānas struktūrā un labi disperģējās tilpumā [40]. SPĒĒK kompozītu membrānai ir līdzīgā gluda virsma bez defektiem, tāpat kā SPĒĒK membrānai bez piedevām [27].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotā aparatūra, trauki un reaģenti

- Vārglāze V = 500 mL;
- Petri trauciņi;
- Mērcilindrs V = 100 mL ± 0,5 mL;
- Mora pipete V = 10 mL ± 0,02 mL;
- Mora pipete V = 20 mL ± 0,02 mL;
- Mora pipete V = 25 mL ± 0,03 mL;
- Birete V = 25 mL ± 0,02 mL;
- Koniskās kolbas V = 100 mL;
- Termometrs, 0 – 70°C ± 0,5°C;
- Elektriskā plītiņa ar magnētisko maisītāju, *Biosan MSH 3000*, 250–1250 apgr./min., 30 – 330°C, ±3°C;
- Žāvēšanas skapis *Memmert UN55*, sildīšana līdz 300°C;
- Ultraskaņas vanna, *Selecta Ultrasons*, jauda 200 W
- Analītiskie svāri *KERN ALS 220-4N* ± 0,01 mg;
- Bīdmērs digitālais *HOREX*, 0 – 200 mm, ± 0,01 mm;
- Mikrometrs digitālais *Micromaster IP54* 0 – 30 mm ± 0,02 μm;
- Raušanas iekārta *Tinus Olsen HIKS*;
- Skenējošais elektronu mikroskops *Phenom Pro Table SEM 2015*. Jauda 5 kV, palielinājums no 80 līdz 130000 reizes, izšķiršana 14 nm;
- Virsmas dzeta potenciāla mērītājs *Anton Paar SurPASS 3*;
- Virsmas dzeta potenciāla mērīšanas šūna (*Clamping cell*);
- pH elektrods *SI Analytics*, pH 1 – 14 (± 0,05);
- Vadītspējas elektrods *SI Analytics*, vadītspēja 0,1 – 2 · 10⁵ mS/m;
- Termogravimetriskās analīzes iekārta *SETARAM LABSYS Evo*;
- Ūdens cirkulators *JULABO FLI203*, TGA iekārtas dzesēšanai;
- Keramikas trauciņi TG/DSC analīzei;
- Dejonizēts ūdens 0,055 μS/cm;
- PĒĒK, *Sigma – aldrich*;

- Sērskābe koncentrētā 95 – 97%, analītiski tīra, *Sigma – aldrich*;
- Sālsskābe koncentrētā, analītiski tīra, *Chemex*;
- Dimetilformamīds, analītiski tīrs, *Chemex*;
- Nātrija hidroksīds, analītiski tīrs, *Merk*;
- Buferšķīdumi pH metra kalibrēšanai (pH = 4, 7, 10), *SIA Enola*;
- Kālija hlorīds, analītiski tīrs, *Merk*;
- Fenolftaleīns, analītiski tīrs, *Fluka*;
- Skābeņskābes dihidrāts, analītiski tīrs, *Merk*;
- Argons, tīrība 5,0, *AGA*;
- Aktivētā ogle, OY, марка А, daļiņu diametrs 1 – 2 μm;
- SPĒĒK pašsintezēts;
- SPĒĒK membrānas, pašgatavotās.

2.2. SPĒĒK sintēze

Darba gaita:

Uz analītiskajiem svāriem nosvēra 15 gramus PĒĒK. Ar mērcilindru 500 mL vārglāzē pārnesa 300 mL koncentrētās sērskābes. Vārglāzi novietoja uz plītiņas ar magnētisko maisītāju. Uzsildīja sērskābi līdz 60⁰C, kontrolējot temperatūru ar termometru. PĒĒK uzmanīgi, ar skalpeli, mazās porcijās pievienoja vārglāzē ar sērskābi, nepieļaujot polimēra granulu salipšanu. Turpināja maisīšanu, turot konstanto temperatūru (60⁰C), kamēr viss PĒĒK izšķīda (apmēram 1 stundu). Kad viss PĒĒK izšķīda, vārglāzi ievietoja žāvēšanas skapī pie 60⁰C temperatūras uz 8 stundām. Pēc 8 stundām vārglāzi izņēma no žāvēšanas skapja. Lielajā stikla tvertnē ieleja auksto dejonizēto ūdeni. SPĒĒK no vārglāzes lēni pārnesa dejonizētā ūdenī, nepieļaujot tvertnes pārkaršanu. SPĒĒK izkrita baltu nogulšņu veidā, kuras mazgāja ar dejonizētu ūdeni līdz pH=7, pH pārbaudīja ar indikatorpapīru. Iegūto SPĒĒK pārvietoja Petri trauciņos, ievietoja žāvēšanas skapī, kur žāvēja 2 dienas pie 80⁰C temperatūras.

2.3. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana

Darba gaita:

Nātrija hidroksīda standartizēšana: Trijās 100 mL koniskajās kolbās ar Mora pipeti pārnesa pa 10,00 mL, laboratorijā pagatavotā, 0,025 M skābeņskābes standartšķīduma. Skābeņskābes standartšķīdumu titrēja ar standartizējamo, laboratorijā pagatavotu, 0,05 M nātrija hidroksīda šķīdumu, fenolftaleīna klātbūtnē, kamēr parādās sārts krāsojums, kas nepazuda vismaz 30 sekundes.

Sulfonēšanas pakāpes noteikšana: Uz analītiskajiem svāriem nosvēra apmēram 0,3 g izžāvētā SPĒĒK, kuru pārnesa trijās 100 mL koniskajās kolbās. Katrā kolbā ar Mora pipeti pievienoja 25,00 mL, laboratorijā pagatavotā, 0,1 M NaCl šķīduma. Koniskās kolbas karsēja uz elektriskās plītiņas 30 minūtes, nepieļaujot vārīšanos. Atdzesēja kolbas līdz istabas temperatūrai un titrēja to saturu ar nostandartizēto nātrija hidroksīda šķīdumu fenolftaleīna klātbūtnē, kamēr parādās sārts krāsojums, kas nepazuda vismaz 30 sekundes.

2.4. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu izgatavošana, izmantojot ultraskaņas disperģēšanas metodi

Darba gaita:

Uz analītiskajiem svāriem nosvēra apmēram 1 g izžāvētā SPĒĒK un pārnesa 50 mL vārglāzēs. Uz analītiskajiem svāriem nosvēra vajadzīgo ogles masu, lai iegūtu membrānas ar 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1 m% ogles saturu. Katrā vārglāzē ar Mora pipeti pievienoja 25,00 mL dimetilformamīda, un, uzmanīgi sildot, panāca, lai viss SPĒĒK izšķīda. Kad viss SPĒĒK izšķīda, vārglāzes ielika ultraskaņas vannā uz 30 minūtēm. Pēc apstrādes ar ultraskaņu katras vārglāzes saturu nekavējoties izlēja uz iepriekš sagatavotiem Petri trauciņiem, kurus ievietoja žāvēšanās skapī pie 80⁰C uz divām dienām. Pēc divām dienām Petri trauciņus atdzesēja līdz istabas temperatūrai un iegūtās membrānas uzmanīgi noņēma ar skalpeli.

2.5. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu mehānisko īpašību noteikšana

Darba gaita:

Ar speciālās formas palīdzību no membrānas izgriezta paraugus. Ar mikrometru izmērīja parauga biezumu formas vidū. Ar bīdmēru izmērīja parauga platumu formas vidū. Iestiprināja paraugu starp spailēm un stipri pievilka spaiļes, lai paraugs neizslīdētu raušanas laikā. Datorprogrammā *QMat* ievadīja parauga biezumu un platumu, raušanas ātrumu (2 mm/min). Datu iegūšanai izmantoja datorprogrammu *QMat*. Datu apstrādei izmantoja datorprogrammu *MS Excel*.

2.6. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu virsmas dzeta potenciāla mērīšana

Darba gaita:

No membrānām izgriezta paraugus (2x5 cm taisnstūrus), kurus uz 1 diennakti ievietoja dejonizētā ūdenī, lai sasniegtu līdzsvaru. Pirms mērīšanas aparātam tika nokalibrēts pH elektrods ar kalibrēšanas buferšķīdumiem (pH 4, 7, 10). Iekšējo iekārtas sistēmu ar programatūras palīdzību izmazgāja vispirms ar dejonizēto ūdeni un pēc tam ar laboratorijā pagatavotu elektrolītu (0,001M KCl). Elektrolīta pH ar automātisko dozatoru tika ieregulēts līdz 4, izmantojot laboratorijā pagatavotus 0,05M sālsskābes un nātrija hidroksīda šķīdumus. Mērīšanas laikā pH netika mainīts. Paraugu ievietoja mērīšanās šūnā tā, lai membrāna pilnīgi pārsegtu šūnas kanālu, pa kuru tiek padots elektrolīts, piespieda ar speciālo stiklu un pievilka. Palaida šūnas skalošanas ciklu (*Rinse*) un, vadoties pēc aparāta izdotiem datiem, ar speciālo rokturi piergulēja parauga attālumu no references (*Gap height*) tā, lai tas būtu $100 \pm 5 \mu\text{m}$. Pēc *Gap height* regulēšanas palaida dzeta potenciāla mērīšanas ciklu. Katram paraugam dzeta potenciāls tika nomērīts 3 reizes. Datu apstrādei izmantoja datorprogrammu *MS Excel*.

2.7. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu termogravimetriskā analīze

Darba gaita:

Uz analītiskajiem svāriem keramiskajā trauciņā iesvēra apmēram 10 mg SPĒĒK membrānas parauga. Trauciņu ievietoja uz mērīšanas stieņa. Referencei izmantoja tukšo trauciņu. Analīzes veikšanas režīms: TG/DSC. Par nesējgāzi izmantoja argonu, plūsmas ātrums 20 mL/min. Mērīšanas režīms: mērīšanas kameru uzsildīja līdz 40⁰C un izturēja 10 minūtes, pēc tam turpināja sildīšanu līdz 450⁰C ar ātrumu 10 K/min. Datu iegūšanai un apstrādei izmantoja datorprogrammas *Calisto Acquisition* un *Calisto Processing*.

2.8. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu morfoloģijas pētīšana ar SEM

Darba gaita:

No membrānām izgriezta paraugus (divus mazus kvadrātiņus no katras membrānas). Paraugus uz speciālās līmlentes iestiprināja paraugu turētājā. Lai novērtētu membrānas virsmu no abām pusēm, paraugi tika iestiprināti atbilstoši. Paraugu turētāju ielika aparātā, palaida programmu un, mainot pēc vajadzības palielinājumu, pētīja virsmu. Datu iegūšanai izmantoja mikroskopa oriģinālo datorprogrammu.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. SPĒĒK sintēze

Pievienojot PĒĒK 60⁰C sērskābē, PĒĒK gaiši – pelēkas granulas uzreiz kļūst koši dzeltenas. PĒĒK sāk lēni šķīst un pēc neilga laika šķīdums vārglāzē kļūst koši dzeltens. PĒĒK granulām sulfonēšanas laikā ir tieksme stipri salipt kopā un pēc tam tos ir grūti izšķīdināt. Lai salipšana nenotiktu ir jānodrošina sērskābes stiprā un vienmērīgā maisīšana ar magnētisko maisītāju. Kad PĒĒK ir pilnīgi izšķīdis, šķīdums kļūst brūngans un viskozs. Pēc 8 stundām sulfonēšanas žāvēšanas skapī pie 60⁰C, šķīdums kļūst gaiši – brūns.

Lejot SPĒĒK šķīdumu dejonizēta ūdenī SPĒĒK uzreiz izkrita balto nogulšņu veidā ar brūniem iepakumiem (sērskābes atliekas nogulsnes). Mazgājot iegūto SPĒĒK ar dejonizēto ūdeni, brūnie iepakumi pazūd. Pēc pilnīgās sērskābes izmazgāšanās (pH = 7), SPĒĒK kļūst balts un stipri uzbriest. Pēc žāvēšanas (2 dienas pie 80⁰C) SPĒĒK samazina tilpumu, kļūst ciets un trausls, dzeltenā krāsā.

3.2. SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana

3.1. tabula

SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšana								
<i>m</i> SPĒĒK, g	<i>C</i> _{NaOH} , mol/L	<i>V</i> _{NaOH} , mL	<i>n</i> _{SPĒĒK} , mmol	IEC, mmol/g	SP	SP _{vid}	Sn	DI
0,2034	0,0510	9,50	0,49	2,38	0,85	0,85	0,010	0,02
0,2142		10,10	0,42	2,40	0,86			
0,2037		9,45	0,48	2,37	0,84			

Tabulā 3.1. ir apkopoti dati par SPĒĒK sulfonēšanas pakāpes noteikšanu, izmantojot titrimetrijas metodi.

kur: *m* SPĒĒK – SPĒĒK iesvars titrēšanai, g;

*C*_{NaOH} – nostandartizētā nātrija hidroksīda koncentrācija, mol/L, (standartizēšana tika veikta izmantojot skābeņskābes standartšķīdumu, indikators – fenolftaleīns);

*V*_{NaOH} – nātrija hidroksīda tilpums, izlietotais titrēšanai, mL;

$n_{SP\bar{E}\bar{E}K}$ – SP $\bar{E}\bar{E}K$ daudzums, mmol, aprēķināts pēc formulas 1.4.;

IEC – jonu apmaiņas kapacitāte, mmol/g, aprēķinātā pēc formulas 1.3.;

SP – sulfonēšanas pakāpe, aprēķinātā pēc formulas 1.2.;

Drošības intervāls aprēķināts ar drošības pakāpi 0,95, Stjudenta koeficients = 4,303

Tabulā 3.1. ir norādīts, ka SP $\bar{E}\bar{E}K$ sulfonēšanas pakāpe sanāca 0,85. Veicot SP $\bar{E}\bar{E}K$ sintēzi, mērķis bija iegūt SP $\bar{E}\bar{E}K$ ar vajadzīgo sulfonēšanas pakāpi (0,8 – 0,9), jo SP $\bar{E}\bar{E}K$ ar tādu SP ir labāk piemērots membrānu pagatavošanai, izmantojot par šķīdinātāju DMF. Literatūras avotā [2] ir norādīts, ka jo lielāka SP , jo SP $\bar{E}\bar{E}K$ labāk šķīst DMF, bet, ja SP ir lielāka par 0,9, tad SP $\bar{E}\bar{E}K$ sāk pietiekoši labi šķīst ūdenī. Polimēra mazgāšanas laikā rodas gēls, ar kuru ir grūti strādāt un no kura nav iespējams pilnīgi izmazgāt sērskābes atliekas. Ja SP ir mazāka par 0,9, tad SP $\bar{E}\bar{E}K$ šķīdība ūdenī ir ļoti neliela, tas nespēj veidot gēlu mazgāšanas laikā, tikai stipri uzbriest, kas netraucē veikt mazgāšanu.

3.3. SP $\bar{E}\bar{E}K$ – ogles kompozītu membrānu izgatavošana

Tika izgatavotas divas paralēlas SP $\bar{E}\bar{E}K$ – ogles kompozītu membrānu sērijas ar ogles masas procentu saturu: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0.

SP $\bar{E}\bar{E}K$ membrānas tika izgatavotas, izmantojot liešanas uz stikla metodi, tā ir vienkāršāka membrānu izgatavošanas metode. Literatūras avotos [3, 13] ir norādīts, ka izgatavojot SP $\bar{E}\bar{E}K$ membrānas ar liešanas uz stikla metodi, tās sanāk labas pēc kvalitātes. SP $\bar{E}\bar{E}K$ – ogles kompozītu membrānas sanāca caurspīdīgas, gaiši dzeltenā krāsā ar vienmērīgi disperģētām struktūrā melnām ogles daļiņām. Vizuāli bija iespējams novērtēt, ka ogles daļiņas membrānu tilpumā neveido sablīvējumus un aglomerātus, netika novēroti arī mehāniskie piemaisījumi (putekļi un citi).

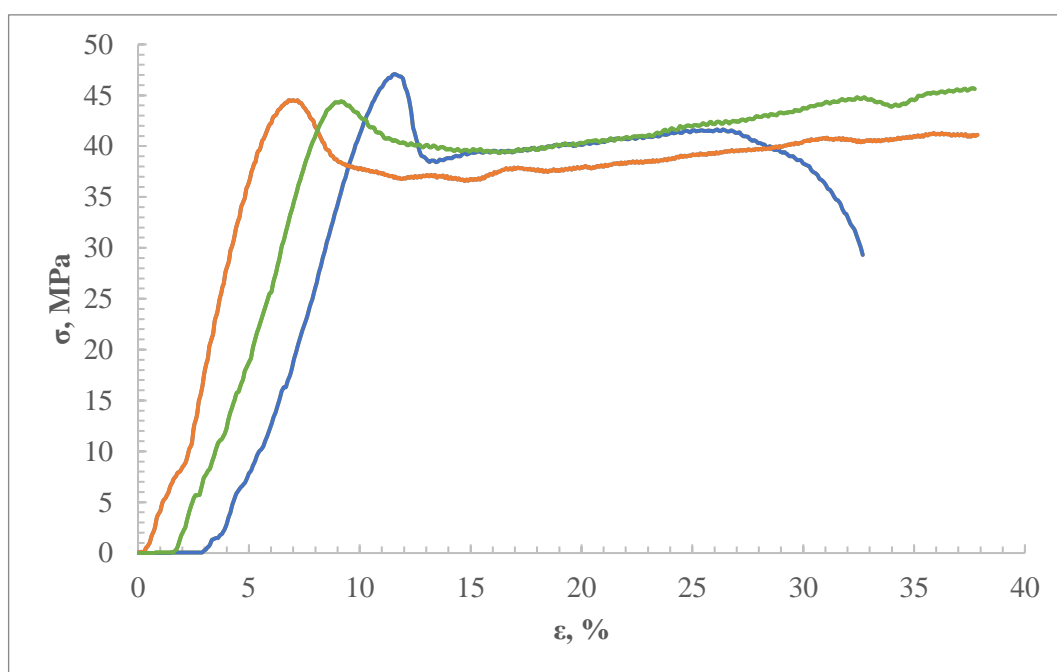
Dažās membrānās tika pamanīti sīkie gaisa burbuļi, kuri rodas membrānu izgatavošanas procesā. Literatūras avotos [2, 3, 34] ir norādīts, ka tādi gaisa burbuļi rodas membrānu žāvēšanas procesā, no tiem nav iespējams pilnīgi izvairīties, bet tie nespēj nozīmīgi ietekmēt membrānu īpašības, ja nesagrupējās vienā membrānas vietā. Membrānu struktūrā netika pamanīti gaisa burbuļu grupējumi.

Visas membrānas pēc žāvēšanas viegli noņēmās no Petri trauciņiem, tas norāda uz to, ka membrānas tika labi izžāvētas, ja žāvēšana notiek nepilnīgi, membrānas stipri pielīp pie Petri trauciņiem un tās nav iespējams noņemt, nesabojājot struktūru.

3.4. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu mehānisko īpašību raksturošana

SPĒĒK membrānām tika veikts mehāniskās izturības tests ar raušanas iekārtu *TinusOlsen*. Testa rezultātā membrānām tika noteikts tecēšanas robežspriegums (σ_{max}) un maksimāla elastīgā deformācija (ϵ_{max}), atkarībā no ogles procentuālā sastāva membrānā.

Attēlā 3.1. ir parādīti dati, kas ir iegūti veicot raušanas testu paraugiem no 1. sērijas membrānas ar 0% ogles saturu. Uz X ass ir parādītā membrānas elastīgā deformācija (ϵ) un uz Y ass – spriegums, kas tiek pielikts membrānai (σ). Līdzīgie grafiki tika iegūti visām membrānām. No katra grafika tika nolasīts membrānas parauga tecēšanas robežspriegums (σ_{max}) – un maksimālā elastīgā deformācija (ϵ_{max}).

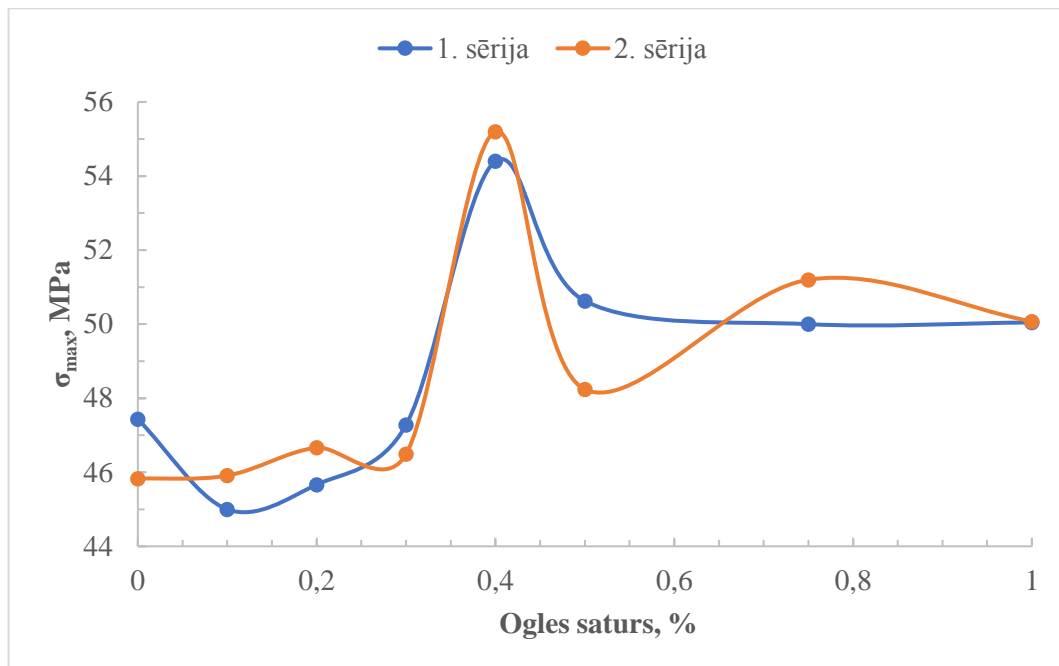


3.1. att. Elastīgās deformācijas atkarība no pieliktā sprieguma 1. sērijas membrānai ar ogles saturu 0%

SPĒĒK - ogles kompozītu membrānu tecēšanas robežspriegumu noteikšana

1. sērija								
Ogles saturs	0%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,5%	0,75%	1,0%
$\sigma_{max 1}, MPa$	47	46	45	47	54,6	51	52	51
$\sigma_{max 2}, MPa$	45	43	47	47	54,6	50	49	51
$\sigma_{max 3}, MPa$	46	46	45	48	54,0	51	49	49
$\sigma_{max.vid.}, MPa$	46	45	46	47	54,4	51	50	50
Sn	1,3	2	1,2	0,6	0,3	0,7	2	0,8
DI	3	4	3	2	0,9	2	4	2
2. sērija								
$\sigma_{max 1}, MPa$	47	46	45	46,6	53	48	52	51
$\sigma_{max 2}, MPa$	48	46	48	46,4	57	47	50	48
$\sigma_{max 3}, MPa$	48	45	47	46,6	55	49	51	50
$\sigma_{max.vid.}, MPa$	47	46	47	46,5	55	48	51	50
Sn	0,7	0,7	2	0,11	2	0,9	0,9	2
DI	2	2	4	0,3	4	2	2	4

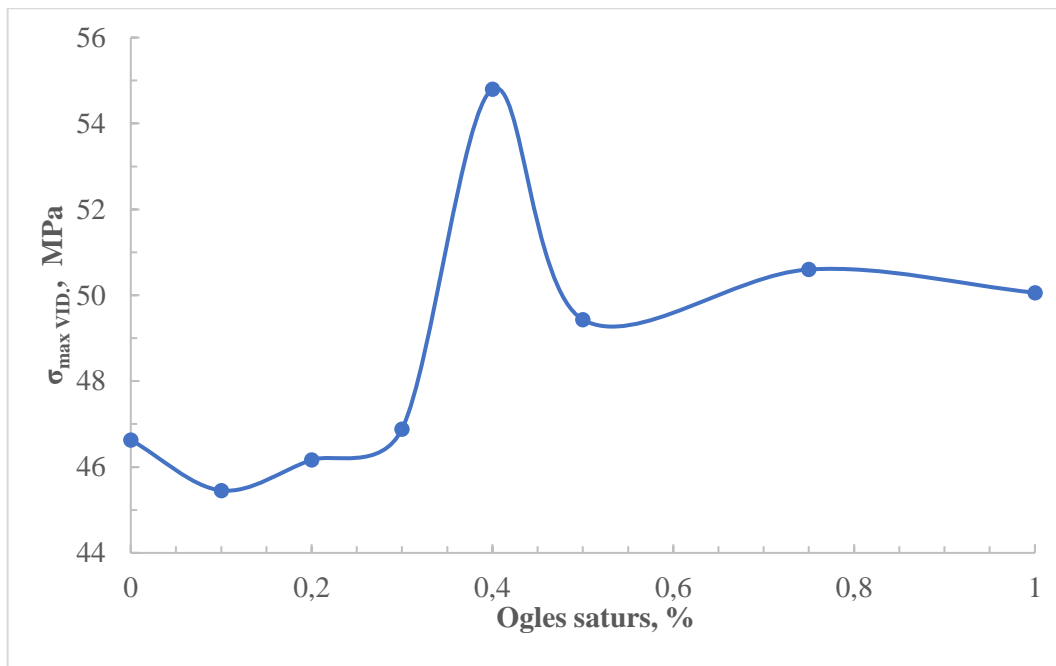
Tabulā 3.2. ir apkopoti dati, par SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu tecēšanas robežspriegumu noteikšanu, kuri iegūti, veicot raušanas testu divām paralēlam membrānu sērijām. No katras membrānas tika izgriezti trīs paraugi, kuriem tika veikts raušanas tests. Drošības intervāls tika izrēķināts ar drošības pakāpi 0,95. Stjudenta koeficients = 4,303.



3.2. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu tecēšanas robežspriegumi atkarībā no ogles procentuāla sastāva membrānā (2 paralēlo sēriju salīdzinājums)

Attēlā 3.2. ir parādīta SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu tecēšanas robežspriegumu atkarība no ogles procentuālā satura divām paralēlam membrānu sērijām. Ir redzams, ka divām paralēlam sērijām ir līdzīga aina. Tecēšanas robežspriegums nenozīmīgi mainās līdz 0,3% ogles, pēc tam ar 0,4% ogli ir redzams tecēšanas robežsprieguma palielinājums, bet tālāk atkal kritums un vairs tecēšanas robežspriegums nozīmīgi nemainās.

Tas, ka 2 paralēlo sēriju membrānu līknes ir līdzīgas parāda, ka dati ir atkārtotami un salīdzināmi sava starpā. Lai varētu labāk novērtēt tecēšanas robežspriegumu mainīšanas tendenci atkarībā no ogles procentuālā satura membrānā, tika konstruēta vidēja līkne starp 2 sērijām, kura parāda vidējo tecēšanas robežspriegumu atkarību no ogles procentuālā satura membrānās. Līkne ir parādītā attēlā 3.3.



3.3. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu vidējo tecēšanas robežspriegumu atkarība no ogles procentuāla sastāva membrānās

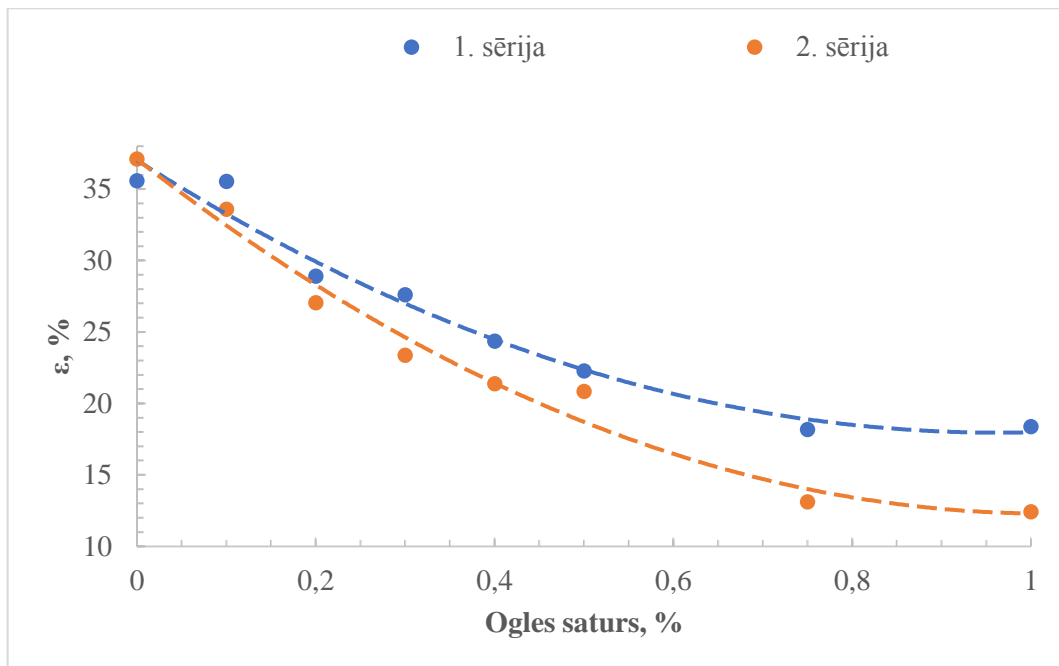
No attēla 3.3. ir redzams, ka pievienojot membrānā maz ogles (līdz 0,3%), tecēšanas robežspriegums nozīmīgi nemainās. Tas varētu būt saistīts ar to, ka ogles daļiņas nespēj mijiedarboties savā starpā, jo daļiņu struktūrā ir par maz. Savukārt, pieliekot ogli vairāk par 0,4%, tecēšanas robežspriegums krītas. To varētu saistīt ar to, ka liels ogles saturs membrāna izraisa daļiņu disperģēšanas nehomogenitāti struktūrā, kas spēj provocēt plaisu rašanās. Literatūras avotā [3] ir norādīts, ka ogles daļiņu pievienošana nedaudz pavājina membrānu mehānisko izturību. Iespējams, ka šajā gadījumā tecēšanas robežsprieguma kritums nav novērojams, jo ogles daļiņu disperģēšanai tika izmantota ultraskaņa, kura vienmērīgi disperģē ogles daļiņas membrānu struktūrā [2, 16].

Literatūras avotos [25, 26] ir norādīts, ka oglekļa nanošķiedras un nanocaurulītes palielina membrānu mehānisko izturību. No attēla 3.3. var secināt, ka optimālais ogles saturs membrānā, lai palielinātu tecēšanas robežspriegumu, ir 0,4%.

SPĒĒK - ogles kompozītu membrānu maksimālo elastīgo deformāciju noteikšana

1. sērija								
Ogles saturs	0%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,5%	0,75%	1,0%
$\epsilon_{max 1}, \%$	35	34	28	28	26	23	17	19
$\epsilon_{max 2}, \%$	36	36	29	27	23	22	18	18
$\epsilon_{max 3}, \%$	35	37	30	28	24	22	19	18
$\epsilon_{max vid.}, \%$	35	36	29	28	24	22	18	18
<i>Sn</i>	0,6	1,5	1,3	0,9	1,4	0,8	0,8	0,8
<i>DI</i>	2	4	3	2	4	2	2	2
2. sērija								
$\epsilon_{max 1}, \%$	36	35	26	24	21	20,4	14	12,5
$\epsilon_{max 2}, \%$	38	23	29	24	23	21,4	11	11,8
$\epsilon_{max 3}, \%$	37	33	27	21	20	20,8	14	13,0
$\epsilon_{max vid.}, \%$	37	34	27	23	21	20,8	13	12,4
<i>Sn</i>	0,8	2	2	2	1,4	0,5	1,6	0,6
<i>DI</i>	2	4	4	4	4	1,3	4	1,5

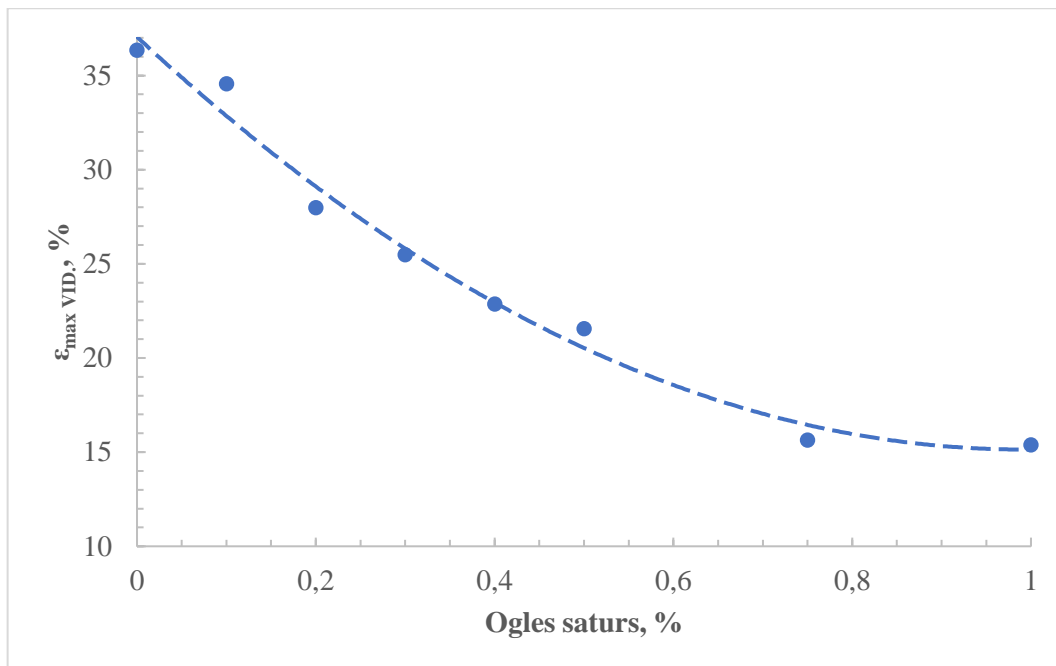
Tabulā 3.3. ir apkopoti dati, par SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu maksimālo elastīgo deformāciju noteikšanu, kuri iegūti, veicot raušanas testu divām paralēlām membrānu sērijām. No katras membrānas tika izgriezti trīs paraugi, kuriem tika veikts raušanas tests. Drošības intervāls tika izrēķināts ar drošības pakāpi 0,95. Stjudenta koeficients = 4,303.



3.4. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu maksimālo elastīgo deformāciju atkarība no ogles procentuāla sastāva membrānā (2 paralēlo sēriju salīdzinājums)

Attēlā 3.4. ir parādīta SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu maksimālo elastīgo deformāciju atkarība no ogles procentuālā satura divām paralēlam membrānu sērijām. Ir redzams, ka divām paralēlam sērijām ir līdzīga aina. Pieaugot ogles saturam membrānās, to maksimālā elastīgā deformācija nemainīgi samazinās. Literatūras avotos [2, 3] ir norādīts, ka pieaugot ogles saturam membrānā, tā kļūst trauslāka.

Tāpat kā tecēšanas robežspriegumu mērīšanas gadījumā, lai labāk novērtētu membrānu maksimālās elastīgās deformācijas mainīšanas tendenci atkarībā no ogles procentuāla satura membrānā, tika konstruēta vidēja līkne starp 2 sērijām, kura ir parādītā attēlā 3.5.



3.5. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu vidējo maksimālo elastīgo deformāciju atkarība no ogles procentuāla sastāva membrānā

No attēla 3.5. ir redzams, ka membrānu maksimālā elastīga deformācija nemainīgi samazinās, pieaugot ogles saturam membrānā. Literatūras avotos [24 – 27] ir norādīts, ka ne tikai ogles pievienošana, bet arī oglekļa nanošķiedru, nanocaurulīšu un grafēna pievienošana samazina SPĒĒK membrānu elastību.

Kopumā, analizējot iegūtos datus, veicot mehāniskās izturības testu, ir iespējams pateikt, ka divu paralēlo membrānu sēriju dati ir līdzīgi, kas norāda uz to, ka iegūtie dati ir reproducējami. Iegūtās līknes un tendences gan tecēšanas robežspriegumu, gan maksimālas elastīgas deformācijas gadījumā, sakrīt ar literatūrā norādīto informāciju.

Analizējot iegūtos datus ir iespējams pateikt, ka piemērotāks ogles saturs membrānā pēc mehāniskām īpašībām ir 0,4%. Pie 0,4% ogles satura membrānu tecēšanas robežspriegums sasniedz savu maksimumu 55 MPa un arī maksimālā elastīga deformācija ir pietiekama, 23%. Membrānu tecēšanas robežspriegums un maksimāla elastīga deformācija parāda, ka SPĒĒK – ogles kompozītu membrāna ar 0,4% ogles ir mehāniski izturīgāka un ir pietiekami elastīga, lai nebūtu pārāk trausla.

3.5. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu virsmas dzeta potenciāla mērīšana

SPĒĒK – ogles kompozītu membrānām tika mērīts virsmas dzeta potenciāls, izmantojot dzeta potenciāla mērīšanas iekārtu *Anton Paar SurPASS 3* un speciālo mērīšanas šūnu (*Clamping cell*). Mērījumu mērķis bija noteikt kā mainās membrānu virsmas dzeta potenciāls, atkarībā no ogles procentuāla satura membrānā, lai novērtētu membrānas virsmas īpašības. Iegūtie dati, veicot membrānu dzeta potenciāla mērīšanu, ir apkopoti tabulā 3.4.

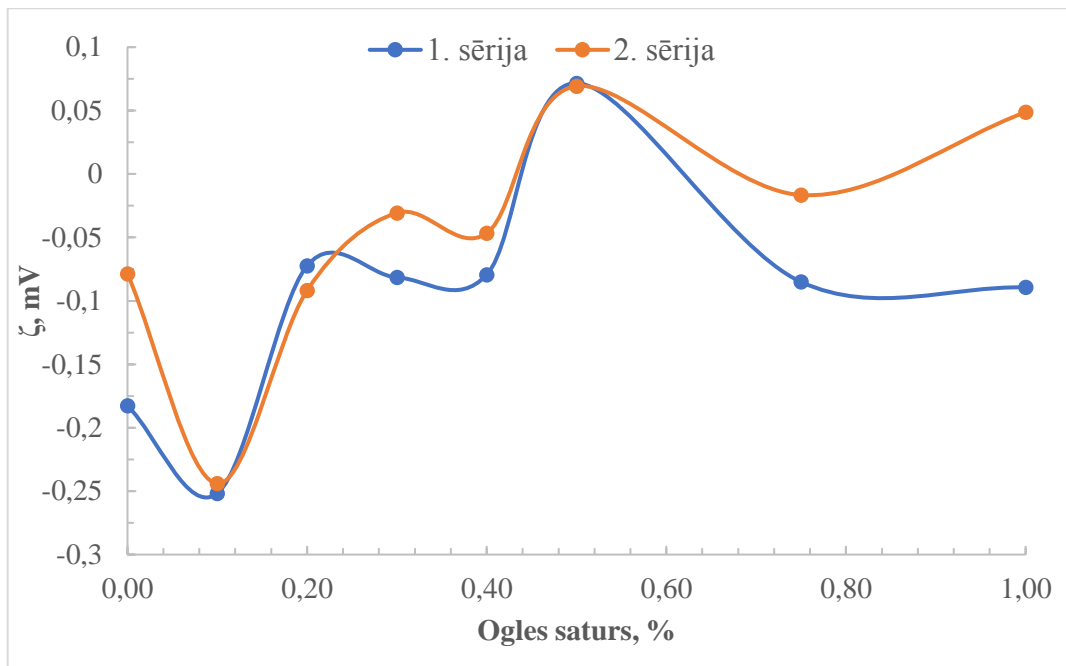
Mērījumi tika veikti membrānām no divām paralēlām sērijām, lai pārliecinātos par rezultātu atkārtojamību. Nevienam paraugam nozīmīgie defekti, kuri varētu ietekmēt virsmas dzeta potenciāla vērtību, netika novēroti.

3.4. tabula

SPĒĒK - ogles kompozītu membrānu virsmas dzeta potenciāla mērīšana

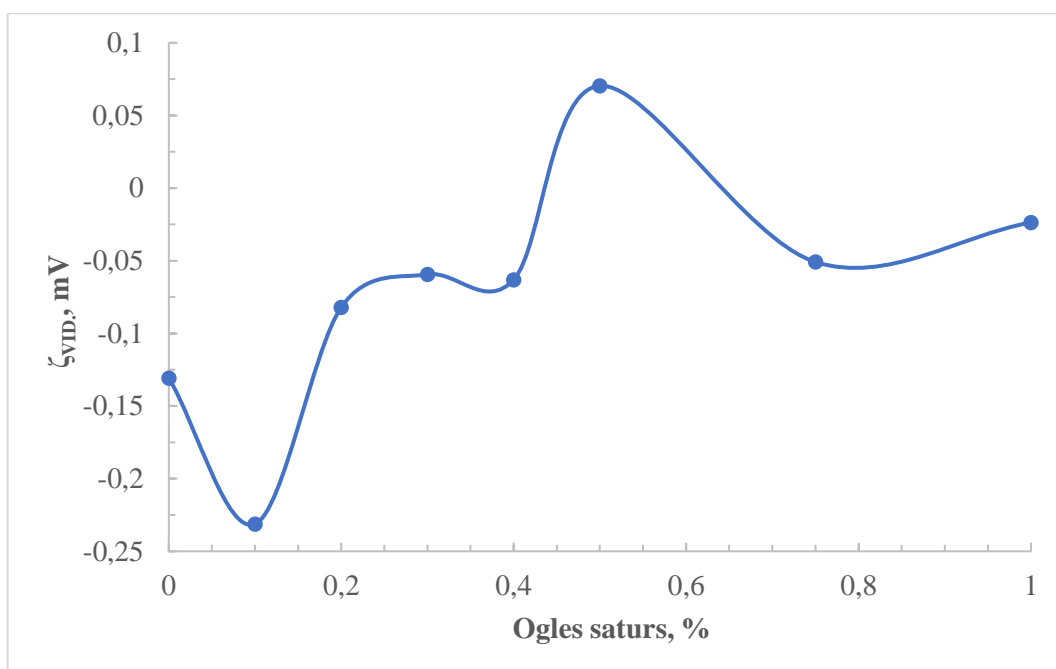
1. sērija								
Ogles saturs	0%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,5%	0,75%	1,0%
ζ_1, mV	-0,19	-0,24	-0,07	-0,09	-0,08	0,07	-0,06	-0,07
ζ_2, mV	-0,21	-0,27	-0,06	-0,07	-0,07	0,06	-0,09	-0,09
ζ_3, mV	-0,18	-0,24	-0,08	-0,08	-0,09	0,08	-0,10	-0,11
$\zeta_{vid.}, mV$	-0,18	-0,25	-0,07	-0,08	-0,08	0,07	-0,09	-0,09
Sn	0,03	0,015	0,009	0,008	0,014	0,010	0,02	0,02
DI	0,08	0,04	0,02	0,02	0,04	0,03	0,04	0,05
2. sērija								
ζ_1, mV	-0,077	-0,27	-0,11	-0,05	-0,05	0,07	-0,006	0,07
ζ_2, mV	-0,078	-0,20	-0,08	-0,02	-0,04	0,08	0,005	0,06
ζ_3, mV	-0,080	-0,26	-0,08	-0,02	-0,05	0,06	-0,05	0,012
$\zeta_{vid.}, mV$	-0,079	-0,24	-0,09	-0,03	-0,05	0,07	-0,02	0,05
Sn	0,0012	0,04	0,02	0,02	0,006	0,006	0,03	0,03
DI	0,003	0,09	0,05	0,05	0,014	0,02	0,07	0,08

No katras membrānas tika izgriezts viens paraugs, kuram tika veikti trīs dzeta potenciāla mērījumi. Drošības intervāls tika izrēķināts ar drošības pakāpi 0,95. Stjūdentu koeficients = 4,303.



3.6. att. SPĒEK – ogles kompozītu membrānu virsmas dzeta potenciāla atkarība no ogles procentuāla sastāva (2 paralēlo sēriju salīdzinājums)

Attēlā 3.6. ir parādītā SPĒEK – ogles kompozītu membrānu virsmas dzeta potenciāla atkarība no ogles procentuālā sastāva divām paralēlām membrānu sērijām. Ir redzams, ka divām paralēlam sērijām ir līdzīga aina. Vispirms ir novērojams straujš dzeta potenciāla kritums, tad pieaugums. Maksimumu dzeta potenciāla vērtība abās sērijās sasniedz pie ogles satura membrānā 0,5%. Lai labāk novērtētu membrānu virsmas dzeta potenciāla mainīšanas tendenci atkarībā no ogles procentuāla sastāva, tika konstruētā vidējā līkne starp divām sērijām, kura ir parādītā attēlā 3.7.



3.7. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu vidējā virsmas dzeta potenciāla atkarība no ogles procentuāla sastāva

Attēlā 3.7. ir redzams dzeta potenciāla kritums pie 0,1% ogles satura membrānā. Pēc tam dzeta potenciāls pieaug. Tas, iespējams, ir saistīts ar to, ka dzeta potenciāls parāda virsmas aktivitāti un jonu apmaiņas spēju starp elektrolītu un virsmu. Ogles daļiņu pievienošana vispirms samazina virsmas dzeta potenciālu, tas var būt saistīts ar to, ka pie 0,1% ogles satura membrānā, ogles daļiņu struktūrā ir pārāk maz, lai tie spētu mijiedarboties savā starpā. Pievienojot vairāk ogles, ogles daļiņas sāk labāk mijiedarboties ar polimēru un spēj paaugstināt virsmas aktivitāti, veidojot stabilāku struktūru un likvidējot poras uz membrānu virsmas.

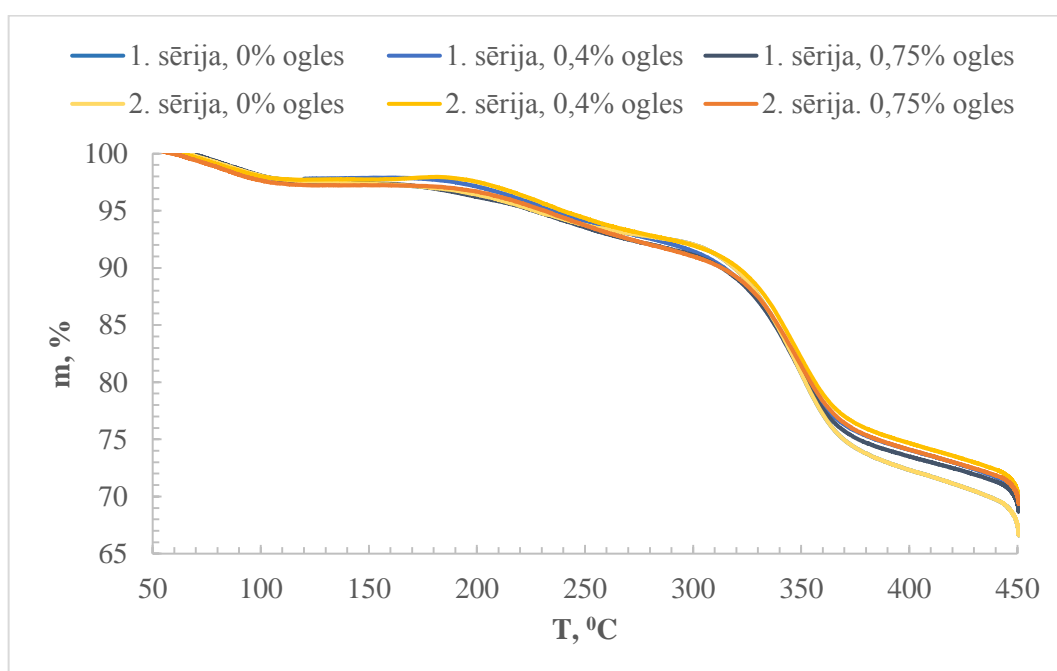
Līdz 0,5% ogles daļiņas paaugstina membrānu virsmas dzeta potenciālu, tas nozīmē, ka jonu apmaiņa membrānas virsmā notiek aktīvāk, bet pieliekot vairāk aktīvās ogles SO_3H grupas var tikt bloķētās ar ogles daļiņām, kuras nonāk tuvu pie virsmas, tāpēc jonu apmaiņa starp membrānu un elektrolītu notiek vājāk un dzeta potenciāls krītas.

Viennozīmīgi ir grūti novērtēt dzeta potenciāla atkarību no ogles procentuāla sastāvā SPĒĒK membrānā. Uz doto brīdi literatūrā nav pieejami pētījumi par SPĒĒK membrānu virsmas dzeta potenciāla atkarību no oglekļa daļiņu sastāva. Pašlaik šī metode ir attīstības stadijā. Literatūra ir norādīts, ka virsmas dzeta potenciālam mēdz būt liela rezultātu izkliede, jo tas ir atkarīgs no vairākiem faktoriem vienlaikus. Lai precīzāk raksturotu SPĒĒK membrānu virsmas īpašības, izmantojot dzeta potenciālu, ir nepieciešama tālāka izpēte.

3.6. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu termogravimetriskā analīze

SPĒĒK – ogles kompozītu membrānām tika veikta termogravimetriskā analīze, lai noteiktu procesus, kuri notiek ar membrānām paaugstinātās temperatūrās. Termogravimetriskā analīze tika veikta membrānām ar ogles saturu 0; 0,4; 0,75 m% no divām paralēlām sērijām, lai būtu iespējams salīdzināt datus.

Attēlā 3.8. ir parādītās līknes, iegūtās veicot membrānām termogravimetrisko analīzi.

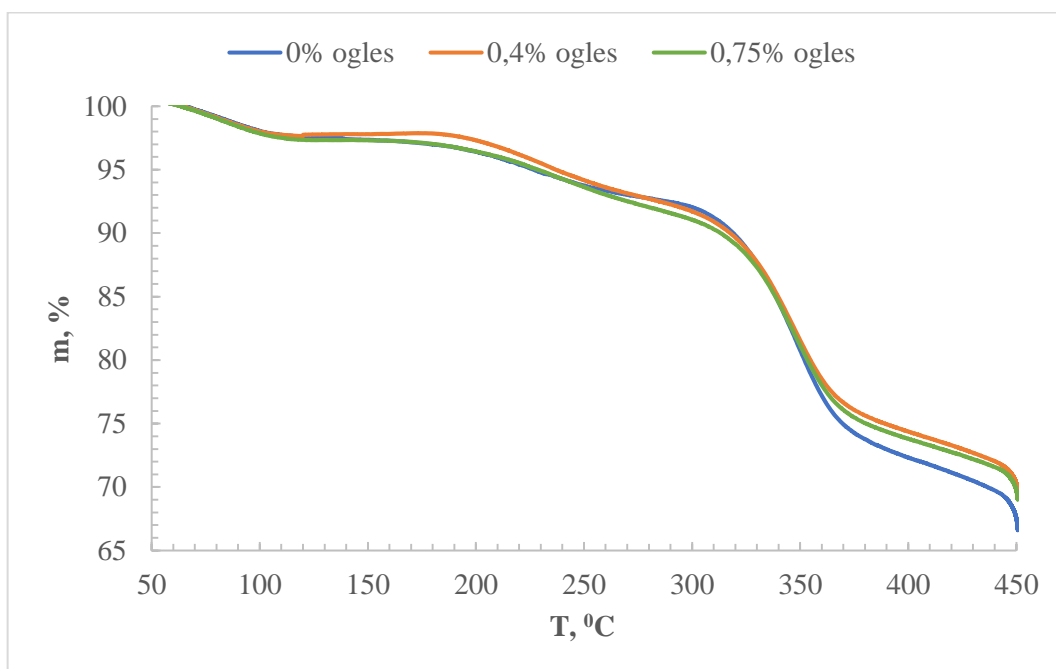


3.8. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu termogravimetriskās līknes

Attēlā 3.8. ir apkopotas analizēto membrānu iegūtās termogravimetriskās līknes. Ir redzams, ka līknes ir ļoti līdzīgas visām membrānām, neatkarīgi no ogles procentuāla sastāva tajās.

Katru līkni ir iespējams sadalīt trijos posmos pēc masas zudumiem: no 50 līdz 150°C; no 150 līdz 250°C un no 250 līdz 450°C. Paraugi tika sildīti līdz 450°C, jo pēc tās temperatūras sākas SPĒĒK polimera termiskā degradācija.

Lai būtu iespējams salīdzināt iegūtos datus savā starpā un labāk novērtēt iegūtās līknes, tika konstruētas vidējas līknes no 2 paralēlām membrānu sērijām, membrānām ar vienādo ogles saturu. Iegūtas vidējas līknes ir parādītas attēlā 3.9.



3.9. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu vidējās termogravimetriskās līknes

Attēlā 3.9. ir labi redzami SPĒĒK masas zudumu posmi atkarība no temperatūras.

Literatūras avotos [34 – 36] ir norādīts, ka TGA līknes nosacīti ir iespējams sadalīt temperatūru posmos, kas ir sekojoši.

No 50 līdz 150°C notiek ūdens iztvaikošana un arī sākas šķīdinātāja atlieku iztvaikošana, kuri paliek membrānā pēc žāvēšanas. DMF vārīšanas temperatūra ir 153°C, tāpēc nākamā temperatūras posmā turpinās šķīdinātāja iztvaikošana. Kā ir redzams no līknēm šajā temperatūru intervāla masas zudumi membrānām ir 3 – 4%, kas norāda uz to, ka ūdens saturs ir ļoti mazs (2 – 3%), no tā ir iespējams secināt, ka membrānas tika labi izžāvētas un pareizi uzglabātas, jo uzglabāšanas laikā membrānas spēj uzņemt ūdeni no apkārtējās vides.

No 150 līdz 250°C turpinās DMF iztvaikošana no membrānām un sākas sulfongrupu atdalīšanas. Sulfongrupu atdalīšanās sākas apmēram pie 230°C. Sulfongrupas atdalās no SPĒĒK kā SO₂. Šķīdinātāja iztvaikošana un desulfonēšanās notiek vienā intervālā, tāpēc ir grūti precīzi novērtēt šķīdinātāja saturu membrānās. Ir iespējams pateikt, ka DMF membrānas palika 3 – 5%, jo līknēs nav pamanāms straujš masas kritums. TGA līknes šajā posmā ir tuvu viena otrai, jo visas membrānas tika gatavotas un žāvētas vienādi, tāpēc ūdens un DMF saturs tajās ir līdzīgs. Kopā par diviem temperatūras intervāliem no 50 līdz 250°C SPĒĒK membrānas pazuda 8 – 10% no sākotnējās masas.

No 250 līdz 450°C ir redzams vislielākais masas kritums. Šajā temperatūras intervālā notiek pilnīga SPĒĒK desulfonēšana un sākas polimēra degradācija, tas nozīme, ka

membrānas sāk pārogļoties. Sākas degšanas process un izdalās CO₂ un H₂O. Līdz 450⁰C membrānas pilnīgi nesadeg, tikai stipri pārogļojas, sadegšanas process turpinās arī pēc 450⁰C. Līdz 450⁰C membrānas pazūd 30 – 35% no kopējas masas.

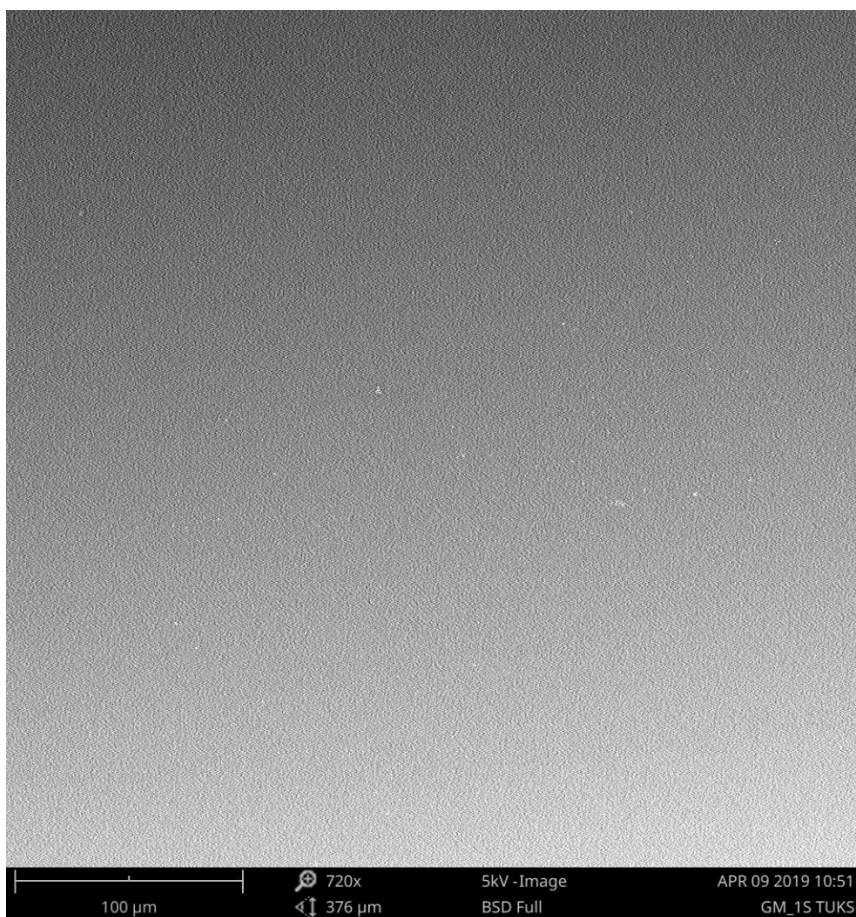
Paraugi tika sildīti līdz 450⁰C, jo mērīšanas mērķis bija noskaidrot, kā mainās membrānu masa atkarībā no temperatūras un noskaidrot, kādi procesi notiek membrānā, veicot sildīšanu, lai raksturotu membrānu termiskās īpašības. Pilnīgā termiskā degradācija, kura notiek pēc 450⁰C nespēj raksturot membrānu termisko izturību, jo šajā temperatūrā degradē pats SPĒĒK.

Novērtējot TGA līknes kopā ir iespējams pateikt, ka līdz 250⁰C (pirmos divos temperatūras posmos) līknes ir līdzīgās visiem paraugiem, neskatoties uz atšķirīgo ogle saturu tajās. Savukārt 3 posmā (no 250 līdz 450⁰C) ir redzams, ka membrānai ar 0% ogle saturu ir lielākie masas zudumi, nekā membrānām ar 0,4% un 0,75% ogle saturu. Membrānām ar ogle saturu 0,4% un 0,75% - masas zudumi ir līdzīgie.

Veicot tikai termogravimetrisko analīzi SPĒĒK membrānām nav iespējams pilnīgi droši pateikt, kas notiek katrā sildīšanas stadijā, jo visi procesi (ūdens iztvaikošana, DMF iztvaikošana un SO₃H grupas atdalīšana) notiek kopā un pārklājas dažādos temperatūras intervālos. Literatūras avotā [41] ir norādīts, ka ir iespējams pēc katra temperatūras intervālā veikt parauga sadalīšanas produktu masspektrometrisko analīzi, tad būs iespējams droši pateikt kas palika paraugā pēc sildīšanās. Analizējot līknes ir iespējams tikai pamatojoties uz literatūras datiem, vadoties pēc temperatūras un parauga īpašībām apgalvot, kādi procesi notiek membrānā. Analizējot līknes, ir iespējams pateikt, ka izgatavotās membrānas ir termiski stabilas līdz 200⁰C.

3.7. SPĒĒK – ogle kompozītu membrānu virsmas pētīšana ar SEM

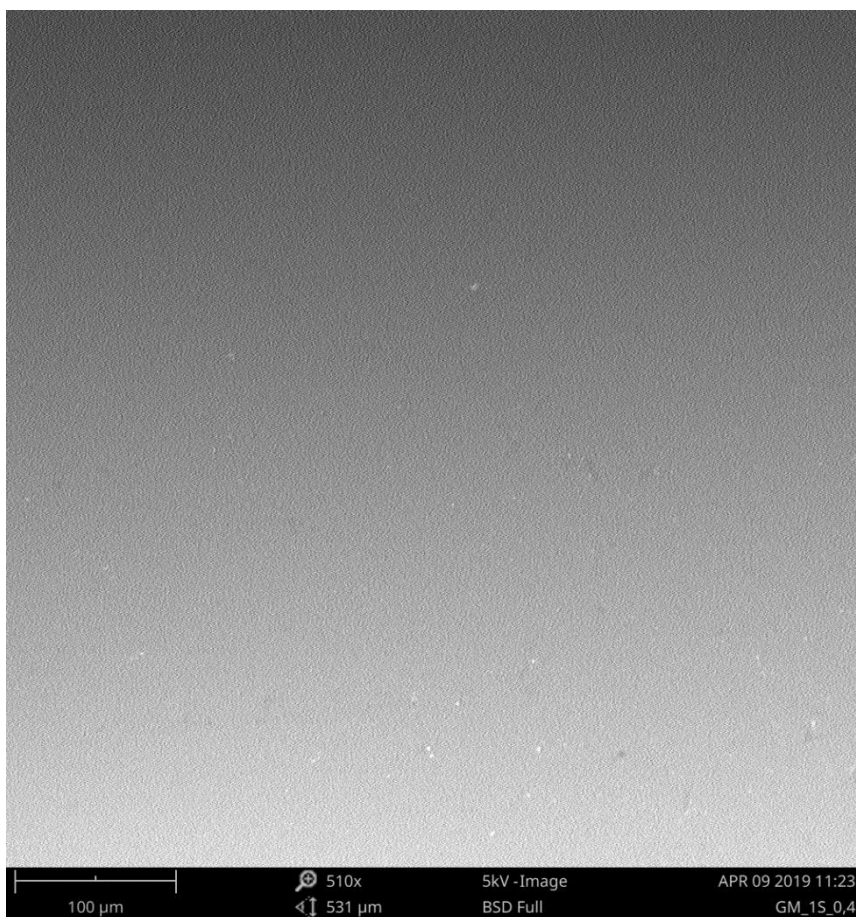
SPĒĒK – ogle kompozītu membrānām tika veikta virsmas pētīšana, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopu, lai konstatētu iespējamus virsmas bojājumus, neviendabīgumus vai citus defektus, kuri spētu ietekmēt membrānu īpašības.



3.10. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānas fragments, ogles saturs 0%

Attēlā 3.10. ir parādīts SPĒĒK membrānas fragments ar ogles saturu 0%. No attēla ir redzams, ka membrānas virsma sanāca bez nozīmīgiem defektiem. Nozīmīgo defektu neesamība norāda uz to, ka membrānas ir kvalitatīvas un liešanas uz stikla metode ir izmantojama un piemērota SPĒĒK membrānu izgatavošanai, kas atbilst literatūras avotos [4, 34] norādītai informācijai.

Attēlā 3.11. ir parādīts SPĒĒK membrānas fragments ar ogles saturu 0,4%.

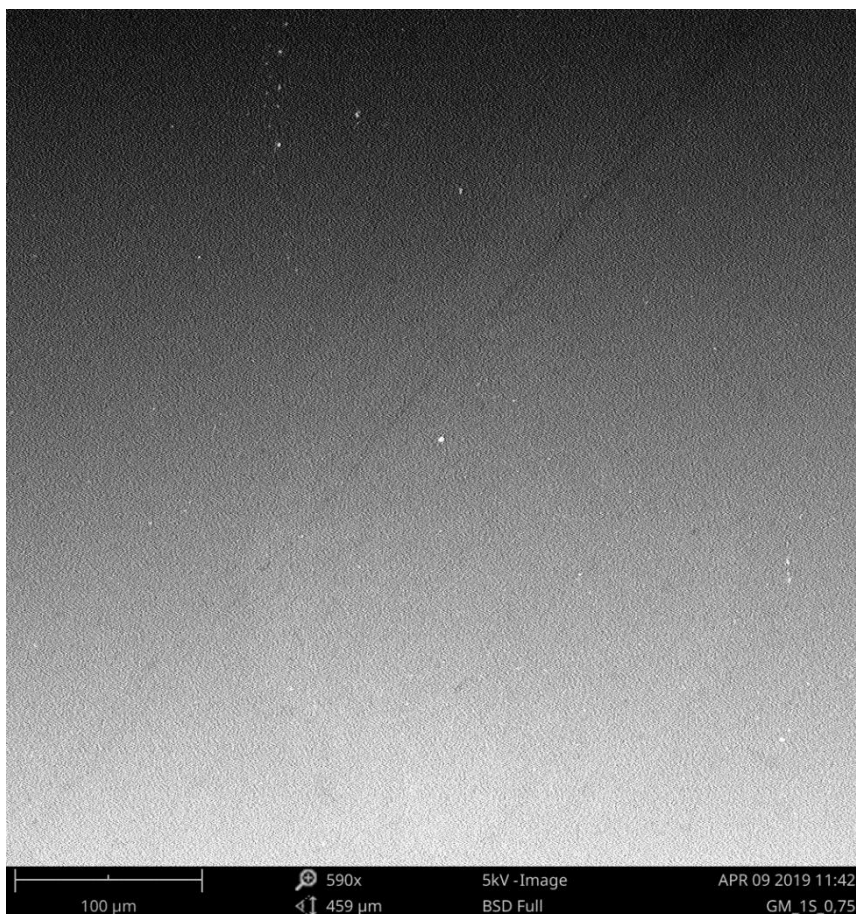


3.11. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānas fragments, ogles saturs 0,4%

Attēlā 3.11. ir redzams, ka uz membrānas virsmas nav ogles daļiņu aglomerātu, kas norāda uz to, ka ogles daļiņu disperģēšana ar ultraskaņu palīdzēja vienmērīgi disperģēt ogles daļiņas membrānu struktūrā. Ogles daļiņu aglomerāti netika novēroti nevienam paraugam.

Salīdzinot attēlus 3.10. un 3.11. ir redzams, ka neatkarīgi no ogles satura membrānā, virsma paliek gluda, bez nozīmīgiem defektiem. Līdzīgā aina ir novērojama visām membrānām.

Nenožīmīgie defekti, kuri rodas membrānu pagatavošanas procesā, bet nespēj ietekmēt membrānu īpašības, tika novēroti dažiem paraugiem. Attēlā 3.12. ir parādīts SPĒĒK membrānas fragments ar mikroplaisu, ogles saturs 0,75%.



3.12. att. SPĒĒK – ogles kompozītu membrānas fragments ar mikroplaisu, ogles saturs 0,75%

Attēlā 3.12. ir redzama mikroplaisa membrānas struktūrā. Literatūras avotos [2, 3] ir norādīts, ka tādas mikroplaisas nespēj ietekmēt membrānu īpašības un rodas membrānu izgatavošanas procesā, noņemot membrānas no Petri trauciņiem pēc žāvēšanas. Mikroplaisas tika pamanītas atsevišķās vietās dažām membrānām. Dažām membrānām (vairāk ar lielāko ogles saturu) tika pamanīti atsevišķi, nelieli gaisa burbuļi, kuri rodas membrānu žāvēšanas procesā. Iespējams, burbuļu rašanās izraisa liels ogles saturs membrānu struktūrā, jo ogles daļiņas pietuvojas membrānas virsmai un var provocēt burbuļu rašanās.

Kopumā, izpētot membrānu virsmas ar SEM, ir iespējams pateikt, ka membrānu virsmām ir laba kvalitāte, neatkarīgi no ogles procentuāla satura. Daži nenozīmīgie defekti, kuri tika pamanīti membrānām, rodas izgatavošanas procesā un nespēj būtiski ietekmēt membrānu īpašības.

SECINĀJUMI

1. Darbā tika sintezēts sulfonēts poli (ēter ēter ketons) un izgatavotas 2 paralēlas ogles kompozītu membrānu sērijas (ar ogles saturu no 0 līdz 1 m%), izmantojot ogles ultraskaņas disperģēšanas metodi.
2. Aktīvās ogles daļiņu disperģēšanas metode ar ultraskaņu ir efektīva metode SPĒĒK kompozītu membrānu izgatavošanai ar homogēnu piedevu sadalījumu materiālā, ko apliecināja SEM analīze.
3. Kompozītu membrānas ar ogles saturu 0,4% uzrāda augstāku tecēšanas robežspriegumu (55 MPa), un vienlaicīgi pietiekamu elastību (23%), ogles saturs lielāks par 0,4% noved pie membrānu mehānisko īpašību pasliktināšanās.
4. Termiskā stabilitāte un polimēra termiskā sadalīšanās notiek līdzīgi visām pētītajām membrānām neatkarīgi no ogles satura. Membrānām ar 0,4% ogles novēroja nelielu termisko īpašību uzlabošanos.
5. Ir novērojamas virsmas dzeta potenciāla izmaiņas SPĒĒK kompozītu membrānām ar atšķirīgu ogles saturu. Tomēr, rezultātu izklīede ir liela, un ir nepieciešama tālāka izpēte.

PATEICĪBAS

- Izsaku pateicību darba vadītājam Guntaram Vaivaram par sniegtiem metodiskiem norādījumiem un palīdzību maģistra darba izstrādāšanas laikā.
- Izsaku pateicību ķīmijas doktorantam Eināram Sprūģim par metodiskiem norādījumiem maģistra darba izstrādāšanas laikā.

LITERATŪRAS AVOTI

1. Muškudiani, G. Mehānisko īpašību noteikšana poli (ēter ēter ketona) membrānām ar dažādām sulfonēšanas pakāpēm. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2017.
2. Muškudiani, G. Ultraskaņas metodes izmantošana ogles disperģēšanai SPĒĒK polimēra membrānās mehānisko īpašību uzlabošanai. Kursa darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2019.
3. Muškudiani, G. SPĒĒK modificēto ogļu kompozītu membrānu mehānisko īpašību un morfoloģijas pētījumi. Kursa darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2018.
4. Fedorenko, D., Vaivars, G. Different approaches in sulfonated poly (ether ether ketone) conductivity measurements. *IOP Conf. Ser.; Mater. Sci. ENG.* **2019**, *503*, 012030.
5. Satri, V. R. *Plastics in Medical Devices*, William Andrew, 2013, pp 173 – 213.
6. Shepperd, D. F. E.; Dearn, K. D. Durability and Reliability of Medical Polymers In; *Biomaterials*; Jenkins, M.; Stamboulis, A. Woodhead Publishing, 2012, pp 143 – 163.
7. 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.
8. Roelofs, K. S. Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Based Membranes for Direct Ethanol Fuel Cells. Ph.D. Thesis, Franhoufer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology IGB, Stuttgart, 2010.
9. Fathima N.; Aravindhan R.; Lawrence D.; Yugandhar U.; Moorthy T S R. SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterization; A review. *J. Sci. Ind. Res.*, **2007**, *66*, 209 – 219.
10. Yang, B.; Manthiram, A. Sulfonated Poly (ether ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Electrochem. Solid – State Lett.* **2003**, *11*, A229 – A231.
11. Javaid Zaidi, S. M. Polymer sulfonation – a versatile route to prepare proton – conducting membrane. *Arabian J. Sci. Eng.* **2003**, *28*, 183 – 194.
12. Hodarkovska, J. Research of materials for membranes and membrane – electrode assembly for application in fuel cells. PhD Thesis, LU, Riga, 2011.
13. Agubra V. A.; Owour P. S.; Hosur M. V. Influence of Nanoclay Dispersion Methods on the Mechanical Behaviour of E – Glass/Epoxy Nanocomposites. *Nanomaterials* **2013**, *3*, 550 – 563.

14. Park, S.; Kim, H. Preparation of a Sulfonated Poly(ether ether ketone) – Based Composite Membrane with Phenyl Isocyanate Treated Sulfonated Graphene Oxide for a Vanadium Redox Flow Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A2293 – A2298.
15. Kharissova, O. V.; Kharisov, B. I.; de Casas Ortis, E. G. Dispersion of carbon nanotubes in water and non – aqueous solvents. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24812.
16. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L.; Bandeira, C. F. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. *Polimeros*, **2017**, *27*, 247 – 255.
17. Zaton, M.; Cavaliere, S.; Jones, D. J.; Roziere, J. Design of Heterogeneities and Interfaces with Nanofibres in Fuel Cell Membranes. In: *Handbook of Nanofibres*; Barhoum, A.; Bechelany, M.; Makhlouf, A. Springer Cham, 2018, pp 173 – 176.
18. Van Krevelen, D. W.; te Nijenhuis, K. *Properties of polymers*, Elsevier Science, 2009; Vol. 3, pp 59 – 63.
19. Grellman, W.; Seidler, S. *Polymer testing*, Carl HanslerVerlag GmbH & Co, 2013; pp 138 – 506.
20. Milisaljevic, J.; Petrovic, E.; Ciric, I.; Mančić, M.; Markovic, D.; Dordevic, M. Tensile testing for different types of polymers, 29th Danubia – Adria Symposium (DAS – 29), University of Belgrad, Serbia, 2012, pp 266 – 269.
21. Sgreccia, E.; Chailan J. – F.; Khadhraoui, M.; Di Vona, M. L.; Knauth, P. Mechanical properties of proton – conducting sulfonated aromatic polymer membranes: Stress – strain tests and dynamical analysis. *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 7770 – 7775.
22. Hou, H.; Maranesi, B.; Chailan J. – F.; Khadhraoui, M.; Polini, R.; Di Vona, M. L.; Knauth, P. Crosslinked SPEEK membranes: Mechanical, thermal and hydrothermal properties. *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 1950 – 1957.
23. Callister, W. D.; Rethwisch, D. G. *Fundamentals of Material Science and Engeneering*. John Willey & Sons, 2012, Vol. 7, pp 147 – 196.
24. Sprugis, E.; Reinholds, I.; Vaivars, G. Mechanical Properties of Composite SPEEK Polymer Membranes Modified with Ionic Liquids. *IOP Conf. Ser.; Mater. Sci. ENG.* **2015**, *77*, 012043.
25. Liu, X.; Yang, Z.; Zhang, Y.; Li, C.; Dong, J.; Liu, Y.; Cheng, H. Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 1 – 10.

26. Di, Y.; Yang, W.; Li, X.; Zhao, Z.; Wang, M.; Dai, J. Preparation and characterization of continuous carbon nanofiber – supported SPEEK composite membranes for fuel cell application. *RCS Adv.* **2014**, *4*, 52001 – 52007.
27. Sonpingkam S.; Pattavarakorn, D. Mechanical Properties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Nanocomposite Membranes. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2014**, *5*, 181 – 185.
28. Gao, P.; Lu, W. G. Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. In: *Handbook of Non – Invasive Drug Delivery Systems*; Kulkarni, V. S., William Andrew, 2010, pp 59 – 94.
29. Teorētiska informācija par dzeta potenciālu <http://onlinembr.info/principles/effect-of-membrane-surface-properties-on-membrane-fouling/> (skatīts 15.04.2019)
30. Anton Paar GmbH SurPass 3 Reference Guide.
31. Delgado A. V.; Gonzalez – Caballero F.; Hunter R. J.; Koopal L. K.; Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *Pure Appl. Chem.*, **2005**, *77*, 1753 – 1805.
32. Practicle Analytical. Teorētiskā informācija par TGA. <https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/thermogravimetric-analysistga-2/> (skatīts 01.05.2019).
33. SETARAM LABSYS Evo J/LABSYSEVO – 1A. User manual. 2016.
34. Dogan, H.; Yildiz, E.; Kaya, M.; Inan, T. Y. Sulfonated carbon – black composite membranes for fuel cell applications. *Bull. Mater. Sci.* **2013**, *36*, 563 – 573.
35. Luo, H.; Ji, S.; Vaivars, G.; Bladergroen, B.; Linkov, V. Preparation and Characterization of Sulfonated Poly (ether ether ketone)/Phosphated Zirconia Nanoparticles Composite Proton – conducting Membranes. *S. Afr. J. Chem.* **2007**, *60*, 85 – 90.
36. Ali, M. M.; Rizvi, S. J. A.; Azam, A. Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly Ether Ether Ketone (sPEEK) Membranes for Low Temperature Fuel Cells. 2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017) Bikaner, Rajastan, India, November 24 – 25, 2017, 030030, p 1 – 4.
37. Koziara, B. T.; Kappet, E. J.; Ogeiglo, W.; Nijmeijer, K.; Hempenius, M. A.; Benes, N. E. Thermal Stability of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Films: on the Role of Protodesulfonation. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301*, 71 – 80.
38. Nano Science Instruments. Scanning Electron microscopy. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> (skatīts 10. 05. 2019)

39. Ghalot S.; Sharma P.P.; Jha P.K.; Kulshrestha V. CNT/SPEEK nano – composite membranes: toward improved properties. *Macromol. Symp.*, **2017**, 376.
40. Boaretti, C.; Pasquini, L.; Sood, R.; Ginacola, S.; Donnadio, A.; Roso, M.; Modesti, M.; Cavaliere, S. Mechanically stable nanofibrous sPEEK/Aquivion composite membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2018**, 545, 66 – 74.
41. Knauth, P.; Hou, H.; Bloch, 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.

Maģistra darbs „SPĒĒK – ogles kompozītu membrānu sintēze un fizikālo īpašību raksturošana” 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: Asoc. prof., Dr. chem. Guntars Vaivars _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents: Vadošais pētnieks, Dr. Chem. Gunārs Bajārs _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

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

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

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

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