

УДК 544.6.018.47 – 036.5

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІБРИДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ МЕМБРАН ЗІ ЗМІННИМ СПІВВІДНОШЕННЯМ ГІДРОФІЛЬНОГО/ГІДРОФОБНОГО КОМПОНЕНТІВ МАТРИЦІ

Х. Демидова, І. Євчук, О. Демчина

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: khrystyna.demydova@gmail.com*

Синтезовано гібридні органо-неорганічні мембрани на основі акрилових мономерів та золь-гель системи ТЕОС–етанол–вода з різним складом полімерної матриці. Синтез проводили фотоініційованою полімеризацією мономерів з одночасним проведенням золь-гель процесу. Склад одержаних матеріалів підтверджено ІЧ-спектроскопією. Досліджено морфологію мембран за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Термогравіметричним методом отримано дані про їхню термічну стабільність та деградаційну поведінку. Температури склування для органо-неорганічних мембран визначено методом диференційно-сканувальної калориметрії. Проведено вимірювання поглинальної здатності синтезованих композитних матеріалів стосовно води і метанолу.

Ключові слова: органо-неорганічна мембрана, золь-гель метод, фотоініційована полімеризація, акрилат, тетраетоксисилан.

Полімерні мембрани – сьогодні найбільш уживаний тип мембран. Їх широко використовують для очищення води, під час електролізу, як твердий електроліт у паливних елементах, для електрохімічного розділення рідин [1, 2] тощо. Проте використання полімерних мембран обмежується через їхні незадовільні механічні властивості та хімічну стійкість чи потребу складної додаткової обробки. Тому важливим напрямом мембранної технології є поліпшення відомих та розроблення нових альтернативних мембран з багатофункціональними можливостями та кращою продуктивністю.

Органо-неорганічні гібридні матеріали є перспективним напрямом у цій галузі, оскільки можливість синергетичного поєднання властивостей полімерної матриці та неорганічного дисперсного компонента в одному матеріалі на нано- чи молекулярному рівні дає змогу отримати матеріали з новими властивостями [3]. Введення неорганічної фази у полімерну матрицю поліпшує термічну стабільність мембрани та збільшує утримання води, особливо за підвищених температур [4]. Ефективним способом введення неорганічного компонента в композитний матеріал є використання золь-гель технології.

В органо-неорганічних мембранах полімерна матриця забезпечує механічну стійкість та транспортні (іонообмінні чи протонопровідні) властивості. Для надання мембранам транспортних властивостей обрано мономер зі сульфогрупами – калієву сіль сульфопропілакрилату (СПАК). Оскільки СПАК – водорозчинний мономер, то для поліпшення механічної міцності мембрани та можливості контролю набрякання

потрібно кополімеризувати його з іншим відповідним мономером. З цією метою вибрано мономер акрилонітрил. Автори [5] повідомляють про відмінні механічні, термічні та гідрофобні властивості поліакрилонітрилової мембрани. Третій компонент полімерної матриці – гідрофільний мономер акриламід. Важливо знайти оптимальне співвідношення між гідрофільним та гідрофобним компонентами полімерної матриці, щоб уникнути фазового макророзділення. Проте фазове розділення на нано- та мікрорівні веде до утворення мікропористої морфології мембран, що забезпечує збільшення продуктивності мембран [6].

Отже, мета нашої праці – синтезувати альтернативні органо-неорганічні мембрани з різним вмістом гідрофобного/гідрофільного компонентів і дослідити вплив складу полімерної матриці на властивості синтезованих мембран.

Органо-неорганічні мембрани отримано шляхом фотоініційованої кополімеризації акрилатних мономерів з одночасним формуванням кремнійорганічної сітки внаслідок золь-гель перетворення прекурсора тетраетоксисилану (ТЕОС).

Усі реагенти, використані для синтезу мембран: калієва сіль 3-сульфопропілакрилату (СПАК), акриламід (ААм), акрилонітрил (АН) фірми Sigma-Aldrich застосовували без попереднього очищення. *N,N'*-метиленбісакриламід (МБА) обраний як зшивач мономерів, а 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон – як фотоініціатор. Для синтезу золь-гель системи використовували: тетраетоксисилан (Sigma-Aldrich) як прекурсор, етиловий спирт (абсолютний) – розчинник, дистильована вода для гідролізу та концентрована фосфатна кислота (86%, Sigma-Aldrich) для каталізу процесу.

ІЧ-спектроскопічні дослідження синтезованих мембран проводили в діапазоні 600–4 000 cm^{-1} з роздільною здатністю 4 cm^{-1} з використанням Nupregion 2000 FTIR, обладнаним МСТ-детектором і АТР-об'єктивом, приєднаними до FTIR-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Німеччина). Спектри нормалізовано стосовно смуги компонента, вміст якого був постійний у всіх мембранах (1 183 cm^{-1} , валентне коливання S–O в СПАК, метод внутрішнього стандарту).

Дослідження морфології поперечного перерізу мембран проводили методом сканувальної електронної спектроскопії (СЕМ) із застосуванням NEON 40 FIB-SEM (Carl Zeiss AG, Швейцарія). Для одержання знімків поперечного перерізу дегідратовані зразки поміщали в рідкий азот і фракціонували. Перед проведенням досліджень зразки покривали 3 нм шаром платини.

Для визначення термічної поведінки синтезованих мембран проводили *термогравіметричний аналіз* з використанням дериватографа TA Instruments Q5000 (США). Зразки нагрівали зі швидкістю 10 K хв^{-1} від кімнатної температури до 900 $^{\circ}\text{C}$ в атмосфері азоту.

Для визначення *температури склування* ($T_{\text{скл}}$) отриманих композитів застосовано метод диференційної сканувальної калориметрії з використанням DSC Q2000, TA-Instruments (США). Під час аналізу проведено два цикли нагрівання сухих зразків від –80 до 150 $^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю 10 K хв^{-1} в атмосфері азоту. Під час першого циклу нагрівання відбувається виділення залишків розчинників, тому для визначення $T_{\text{скл}}$ використано криву другого циклу нагрівання. Значення $T_{\text{скл}}$ розраховано як середня точка зміни ΔC_p .

Дослідження сорбційних властивостей гібридних мембран. Водопоглинання визначено вимірюванням різниці маси мембран до та після зволоження. Для вимірювання використовували просушені при 50 °С до постійної маси зразки. Висушені мембрани витримували у дистильованій воді протягом 24 год за певної температури. Після цього були повторно зважені. Водопоглинання розраховували за формулою:

$$WU = \frac{m_{\text{вол}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \times 100 \% ,$$

де $m_{\text{сух}}$ і $m_{\text{вол}}$ – маса сухої та вологої мембрани, відповідно.

Аналогічно вимірювали поглинання метанолу.

Синтез зразків. Для утворення золь-гель системи (ЗГС) ТЕОС етиловий спирт, воду та фосфатну кислоту змішували в такому мольному співвідношенні 1:4:2:1,8. Суміш безперервно перемішували на водяній бані при 500 об/хв протягом 22 хв. Для створення полімерної матриці ААм, СПАК та МБА розчиняли у воді та змішували з розчином АН.

Для синтезу мембран з різним вмістом гідрофільного/гідрофобного компонентів мономері брали у відповідних співвідношеннях (табл. 1), додавали однакову кількість зшивача (1 ваг. %) та фотоініціатора (2 ваг. %). Розчин мономерів перемішували 33 хв за швидкості 500 об/хв. Потім золь-гель систему додавали до розчину мономерів за 10 хв до початку гелеутворення. Співвідношення органічного компонента суміші і золь-гель системи становило 80 : 20 (ваг. %).

Таблиця 1

Склад полімерної матриці в органо-неорганічних мембранах

Назва зразка	Вміст АН, ваг. %	Вміст ААм, ваг. %	Вміст СПАК, ваг. %
ПС-1	17	58	25
ПС-2	33	42	25
ПС-3	49	26	25

Реакційну суміш наливали в скляну форму розміром 50×20×0,15 мм та накривали покрівельним склом для запобігання інгібування процесу полімеризації киснем повітря. Полімеризацію проводили шляхом УФ-опромінення реакційної суміші за довжини хвилі 365 нм з потужністю 15 Дж/см², використовуючи ВІО-LINK® (BLX-365, Wites AG, Швейцарія), оснащений п'ятьма УФ-лампами (8В). Після проведення полімеризації мембрани товщиною 100–150 мкм промивали ацетоном для видалення залишків непрореагованих речовин. Зразки мембран висушували до постійної ваги при 50°С у муфельній печі.

Під дією УФ-опромінення відбувається фотоініційована кополімеризація акрилатних мономерів, таким способом формується полімерна матриця. Схематично склад полімерної матриці зображено на рис. 1. Одночасно завершується золь-гель перетворення у системі ТЕОС–етанол–вода. Унаслідок цього одержуємо органо-неорганічний композит.

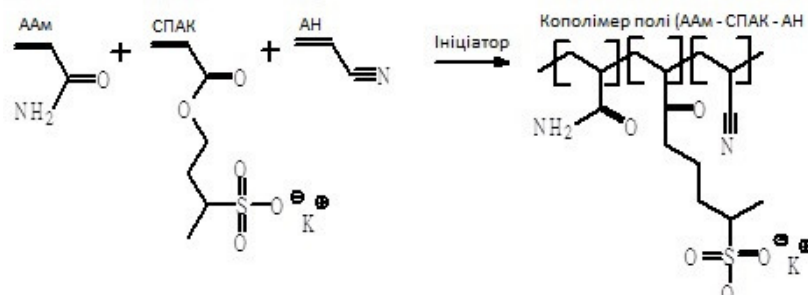


Рис. 1. Склад полімерної матриці органічно-неорганічного нанокompозита

Для підтвердження складу композиту проведено ІЧ спектроскопічні дослідження (рис. 2). Широкі піки, що простежуються при 3100–3400, належать до антисиметричних валентних коливань вільної та зв'язаної амідних груп. Характеристичний пік при 2243 см^{-1} належить до валентних коливань груп $\text{C}\equiv\text{N}$, що свідчить про те, що акрилонітрил вступив у реакцію кополімеризації. До акриламідного фрагмента також належить інтенсивний максимум, пов'язаний з $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1655 см^{-1} (Амід I), який перекривається з максимумом деформаційного коливання $\delta(\text{N}-\text{H})$ при 1612 см^{-1} (Амід II). Важливо зазначити, що інтенсивність піків зменшується зі зменшенням вмісту акриламиду, у той же час пік, що належить до коливань ціаногрупи, стає інтенсивнішим за збільшення вмісту акрилонітрилу. ІЧ-спектри, зображені на рис. 2, також доводять наявність неорганічного компонента у всіх синтезованих композитах, а саме пік при 982 см^{-1} належить до валентного коливання $\nu(\text{Si}-\text{O})$ в силіоксановій сітці.

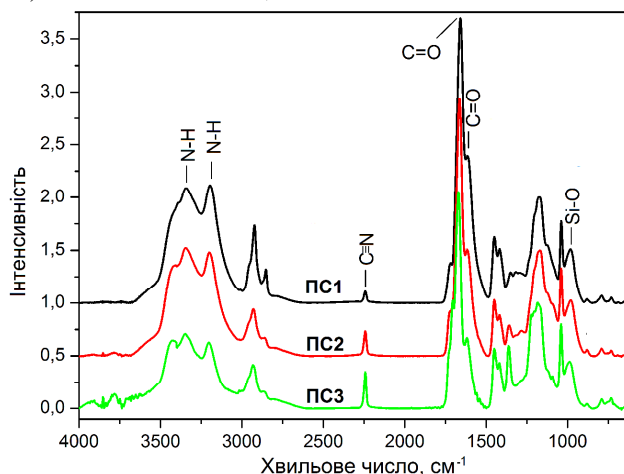


Рис. 2. ІЧ-спектри органо-неорганічних композитів

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

На рис. 3 подано СЕМ зображення поперечного перерізу отриманих гібридних композитів за меншого та більшого зближення. В морфології усіх зразків наявні пори, проте зі зміною складу полімерної матриці розмір та кількість дірок змінюється. Припускаємо дві ймовірні причини утворення пор у внутрішній структурі мембран: унаслідок випаровування розчинників під час полімеризації та міжфазні взаємодії, що приводять до формування доменів різних типів. Очевидно, що співвідношення гідрофільного/гідрофобного мономерів впливає на внутрішню морфологію отриманих композитів. За збільшення вмісту акрилонітрилу кількість та розміри пор зменшуються. У щільній матриці зразка ПС-3 помітні окремі ділянки з порами.

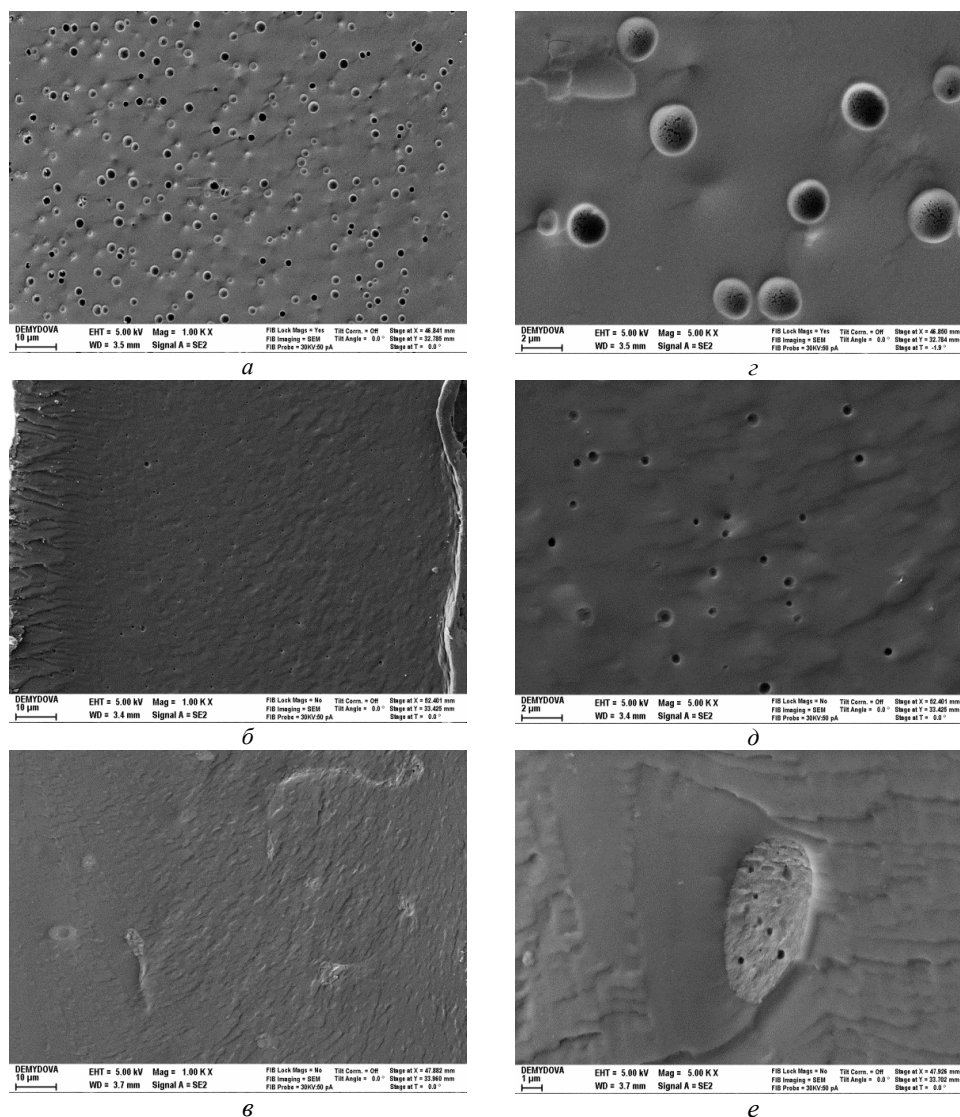


Рис. 3. СЕМ зображення поперечного перерізу мембран з різним вмістом АН/ААм у полімерній матриці: а, г – ПС-1; б, д – ПС-2; в, е – ПС-3

Інтегральна та диференціальна термограми мембран з різним складом полімерної матриці, наведені на рис. 4, дають змогу розглядати три стадії термічного руйнування мембран. Перша незначна втрата ваги зумовлена випаровуванням фізично зв'язаної води. Це, очевидно, пов'язано з наявністю у структурі мембрани сульфогруп та неорганічної складової, які утримують основну частину води [7].

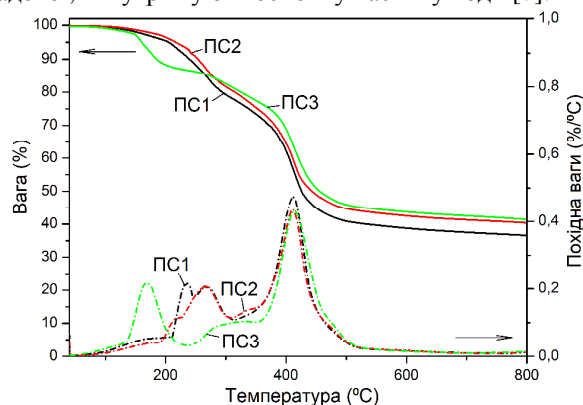


Рис. 4. Інтегральні (суцільна лінія) та диференціальні (пунктирна лінія) ТГА криві гібридних мембран з різним складом полімерної матриці

Наступна втрата ваги в температурному діапазоні 200–350°C може бути пояснена розкладом сульфогруп [8] та початковими процесами деградації акрилонітрилової складової. Втрата ваги за температури понад 500°C відображає повну деградацію полімерного ланцюга. Вплив складу полімерної матриці мембрани простежується на початковій стадії термічної деградації: зі збільшенням вмісту АН перша втрата ваги зсувається в область нижчих температур (табл. 2).

Таблиця 2

Термічна поведінка органо-неорганічних мембран

Зразок	I етап		II етап		III етап		T _{скл.} , °C
	T, °C	Втрата ваги, %	T, °C	Втрата ваги, %	T, °C	Втрата ваги, %	
ПС-1	247	10,98	315	11,18	580	38,60	57
ПС-2	230	6,25	310	13,21	580	37,56	57
ПС-3	235	13,06	350	9,06	580	33,58	53

Результати дослідження мембран зі змінним співвідношенням АН/ААм методом диференційної сканувальної калориметрії на сухих мембранах наведено на рис. 5. Визначена температура склування для усіх зразків досить висока та у діапазоні 55–60 °C.

Значне водопоглинання одержаних мембран зумовлене високим вмістом сульфогруп. Така висока водопоглинальна здатність робить можливим потенційне використання даних композитів у ролі суперадсорбентів, що може бути цікавим для медичних та біологічних цілей [9]. Простежується залежність водопоглинання мембран від температури та складу (рис. 6, а). З ростом температури водопоглинання мембран збільшується. За великого вмісту АН (зразок ПС-3) водопоглинання різко зменшується. Одне з пояснень такої поведінки мембран – особливості морфології синтезованих матеріалів: за більшого вмісту АН формується менш рівномірна структура.

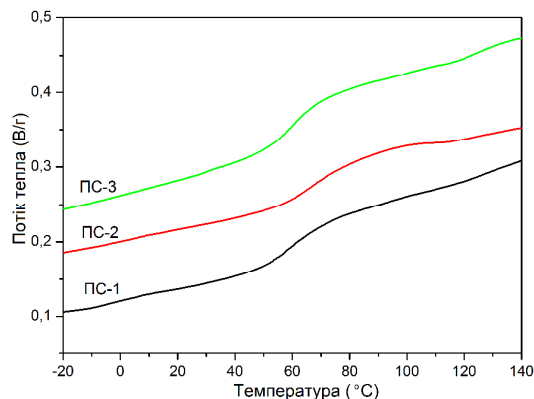


Рис. 5. ДСК криві II циклу нагрівання органо-неорганічних мембран

Цікаво було дослідити поглинання метанолу, оскільки цей показник визначає можливість застосування мембран у метанольних паливних елементах. Поглинання метанолу мембранами такого складу суттєво менше, ніж води, і зменшується зі збільшенням вмісту АН (рис. 6, б). Також мембрани показують значно меншу здатність поглинати метанол, особливо мембрана складу ПС-3, ніж Nafion 115.

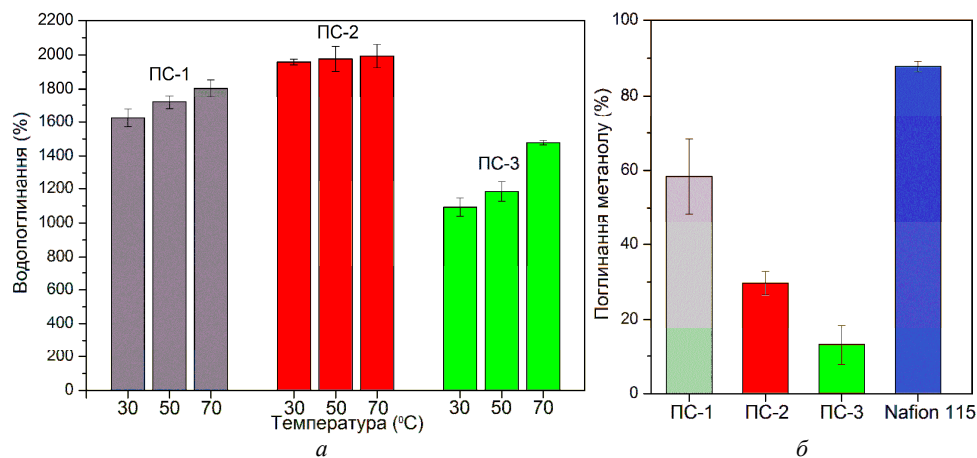


Рис. 6. Водопоглинання (а) і поглинання метанолу (б) гібридних мембран як функція вмісту АН

Отже, у синтезованих органо-неорганічних мембранах простежується помітна кореляція між співвідношенням гідрофільного/гідрофобного компонентів полімерної матриці та дослідженими властивостями отриманих гібридних мембран. Одержані композитні мембрани перспективні для застосування як гідрогелі, іонообмінні мембрани або протонопровідні мембрани паливних елементів.

1. *Yin J., Deng B.* Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment // *J. Membrane Sci.* 2015. Vol. 479. P. 256–275.
2. *Cuiming W., Yonghui W., Tongwen X., Yanxum F.* Novel Anion-Exchange Organic-Inorganic Hybrid Membranes Prepared Through Sol-Gel Reaction and UV/Thermal Curing// *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 1865–1871.
3. *Costa R., Lameiras F., Nunes E.* et al. Preparation of silica-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hybrids modified with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane // *Ceramics Int.* 2016. Vol. 42. P. 3465–3472.
4. *Aparicio M., Duran A.* Hybrid Organic/Inorganic Sol-Gel Materials for Proton Conducting Membranes // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2004. Vol. 31. P. 103–107.
5. *Han N., Xiong J., Chen S.* et al. Structure and properties of poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) membranes prepared via thermally induced phase separation // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. P. 43444–43452.
6. *Guan Y., Peng Y. X.* // *Prog. Chem.* 1999. Vol. 11. P. 86.
7. *Gurtekin M., Kayaman-Apohan N., Kahraman M. V.* et al. UV-curable sulfonated hybrid materials and their performance as proton exchange membranes // *React. Funct. Polym.* 2009. Vol. 69. N 9. P. 698–704.
8. *Diao H. B., Yan F., Qiu L., Liu J.* High Performance Cross-Linked Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cells // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43. N 15. P. 6398–6405.
9. *Kaith B. S., Jindal R., Mittal H.* Superabsorbent hydrogels from poly(acrylamide-co-acrylonitrile) grafted Gum ghatti with salt, pH and temperature responsive properties // *Pelagia Research Library, Der Chemica Sinica.* 2010. Vol. 1. N 2. P. 92–103.

Демидова Х. висловлює вдячність Німецькій службі академічних обмінів DAAD за фінансову підтримку (Дослідницький грант для кандидатів наук і молодих вчених та дослідників 2015/16, програма ID 57130104). Автори вдячні професору М. Штамму, докторам А. Горечому, М. Маланіну та Л. Хойслер за допомогу і дискусію.

INVESTIGATION OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES WITH VARIED RATIO OF HYDROPHILIC/HYDROPHOBIC MATRIX COMPONENTS

K. V. Demydova, I. Y. Yevchuk, O. I. Demchyna

*Department of Physico-chemistry of Fossil Fuels L. M. Lytvynenko Institute
of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: khrystyna.demydova@gmail.com*

Organic-inorganic hybrid membranes with varied composition of polymeric matrix have been synthesized based on acrylic monomers (acrylonitrile, acrylamide, 3-sulphopropylacrylate potassium salt) and sol-gel system based on tetraethoxysilane (TEOS–ethanol–water). The synthesis was performed *via* photoinitiated copolymerization of monomers while holding sol-gel

process. The composition of polymeric counterpart was varied by changing the ratio of hydrophilic and hydrophobic monomers, namely, acrylamide and acrylonitrile, whereas the content of inorganic counterpart and SPAK was maintained constant. The formation of organic-inorganic network in synthesized membranes was revealed by FTIR spectroscopy. The morphology of the obtained membranes, studied using scanning electron microscopy, was found to be determined by acrylonitrile content. Thermogravimetric technique allowed to obtain the data on the thermal behavior of the composite membranes. Three stages of thermal degradation of membranes were found to take place. Glass transition temperatures for the organic-inorganic membranes have been determined by differential scanning calorimetry. Water uptake of the obtained membranes as well as their methanol permeability have been measured. The membranes possess high water uptake capability in relatively large monomer composition range, in the same time methanol permeability is substantially smaller. The investigation of synthesized materials which will allow to use them as hydrogels, ionexchange or protonconductive membranes are currently in progress.

Key words: organic-inorganic membrane, sol-gel method, photoinitiated polymerization, acrylate, tetraethoxysilane.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017