

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

РИМША ХРИСТИНА ВОЛОДИМИРІВНА



УДК 678.84 + 544.022.822

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ
ПРОТОНОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л.М. Литвиненка Національної академії наук України

Науковий консультант: кандидат хімічних наук, старший дослідник
Євчук Ірина Юріївна,
старший науковий співробітник
відділу хімії окислювальних процесів
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Желтоножська Тетяна Борисівна,
провідний науковий співробітник
відділу фізики полімерів
Інституту хімії високомолекулярних сполук
НАН України, м. Київ

доктор хімічних наук, доцент
Дончак Володимир Андрійович,
професор кафедри органічної хімії
Львівського національного університету
“Львівська політехніка”, м. Львів

Захист відбудеться *“23” квітня 2021 р. о 14.00 год.* на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, корпус 8, аудиторія 240.

З роботою можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий *«23» березня 2021 р.*

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 35.052.01



Будішевська О.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. У промислово розвинутих країнах чимраз більше загострюються проблеми, пов'язані з видобуванням і екологічними наслідками використання сировинних ресурсів в енергетиці і на транспорті. Необхідність якнайшвидшого розв'язання цих проблем зумовила розширення досліджень, спрямованих на розроблення нових альтернативних джерел енергії, зокрема паливних комірок. Основним елементом паливних комірок, який визначає їхню ефективність, є протонопровідна мембрана. Тому створення високопродуктивних протонопровідних мембран є ключовим науковим завданням при розробленні паливних комірок.

На сьогодні мембранами *state-of-the-art* є мембрани типу Nafion – перфторовані кополімери, функціоналізовані сульфогрупами. Nafion володіє високою протонною провідністю, хімічною та механічною стійкістю, однак він не позбавлений недоліків: висока вартість, зниження ефективності за високих температур, використання токсичних речовин при виготовленні.

Новий інтенсивно прогресуючий напрям створення протонопровідних мембран пов'язаний із синтезом нанокompозитних гібридних органо-неорганічних матеріалів. Великим потенціалом для створення таких матеріалів володіє золь-гель технологія, яка належить до сучасних нанотехнологій і дозволяє одержувати найбільш однорідні органо-неорганічні композити. Простота і доступність синтезу мембран золь-гель методом, можливість цілеспрямованого регулювання властивостей матеріалу зміною структури, економічність та екологічність процесу викликають значний інтерес до подальшого дослідження. Особливу увагу привертають матеріали на основі тетраетоксисилану – найбільш поширеного прекурсора золь-гель процесу.

Однак для створення високоефективних протонопровідних мембран на основі органо-неорганічних нанокompозитних матеріалів необхідно вирішити ряд наукових проблем: потребує подальшого дослідження взаємозв'язок між структурою і властивостями органо-неорганічних нанокompозитів, зокрема залежність протонної провідності мембрани від впливу таких факторів, як співвідношення полімерної та неорганічної складових; особливості розподілу гідрофільних та гідрофобних груп у полімерній матриці, будова доменів, що визначають здатність матеріалу до формування іонних каналів для переміщення протонів та ін. Тому актуальним завданням є розроблення золь-гель методів синтезу нових гібридних органо-неорганічних матеріалів із заданими властивостями для використання у виробництві ефективних мембран паливних комірок.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України і є складовою частиною наукових досліджень, що проводились у рамках державних бюджетних тем: “Фізико-хімічні закономірності золь-гель синтезу гібридних полімер-кремнеземних наноструктурованих матеріалів з протонопровідними і каталітичними властивостями” (2013 – 2017 р.р.), № державної реєстрації 0113U001393, “Розроблення фізико-хімічних основ синтезу та

модифікації нанокompозитних мембран з іонообмінними, каталітичними та протонопровідними властивостями” (2018 – 2022 р.р.), № державної реєстрації 0118U003622. Дані теми репрезентують один з наукових напрямів організації, а саме: “Дослідження радикальної полімеризації в гетерогенних системах, реакційної здатності та будови полімерних міжфазних шарів і створення нових композиційних матеріалів”, який включено до пріоритетного тематичного напрямку наукових досліджень і науково-технічних розробок “Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного та людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі, сталого розвитку суспільства і держави”.

Мета та завдання дослідження. Метою даної роботи є створення полімерних матеріалів і гібридних органо-неорганічних нанокompозитів з високим рівнем протонної провідності для застосування як протонопровідних мембран у паливних елементах.

Поставлена мета реалізовувалась вирішенням наступних завдань:

- розробити метод синтезу органо-неорганічних мембран на основі акрилових мономерів та золь-гель системи тетраетоксисилану;
- дослідити кінетичні закономірності фотоініційованої полімеризації, визначити кінетичні параметри процесу;
- встановити вплив співвідношення компонентів полімерної матриці і вмісту неорганічного компонента на морфологію та властивості синтезованих матеріалів;
- оптимізувати склад систем та умови синтезу поліакрилових та поліакрил-кремнеземних матеріалів;
- дослідити фізико-хімічні властивості синтезованих полімерних і гібридних органо-неорганічних матеріалів (протонну провідність, термічну стійкість, водопоглинання та ін.);
- запропонувати можливі області використання синтезованих матеріалів.

Об’єкт дослідження: полімерні і гібридні органо-неорганічні матеріали на основі акрилових мономерів та золь-гель систем тетраетоксисилану.

Предмет дослідження. Закономірності синтезу гібридних органо-неорганічних нанокompозитів, встановлення взаємозв’язку між хімічним складом, морфологією синтезованих матеріалів та їхніми властивостями.

Методи дослідження. Кінетичні дослідження фотоініційованої полімеризації органо-неорганічних композицій проводили методом лазерної інтерферометрії. Для характеристики протонопровідних властивостей синтезованих матеріалів застосували метод імпедансної спектроскопії та вимірювання безпосередньо у водневому паливному елементі. Термічна стійкість композитів була оцінена з допомогою комплексного дериватографічного та термогравіметричного аналізу, диференційної скануючої калориметрії. Динамічний механічний аналіз дозволив визначити в’язкопружні властивості мембран. Склад, структуру та морфологію синтезованих матеріалів визначали методами сканувальної електронної мікроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії, електронно-дисперсійного аналізу, ІЧ-спектроскопії. Хімічну стійкість встановлювали за окисненням мембран у реактиві Фентона.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку наукових основ синтезу нових полімерних та гібридних органо-неорганічних матеріалів із протонопровідними властивостями фотоініційованою кополімеризацією акрилатних мономерів з одночасним *in situ* формуванням кремнеземної сітки з використанням золь-гель процесу. Були отримані наступні результати:

- Вперше проведено системні дослідження структури, визначено основні кінетичні параметри процесу полімеризації, теплофізичні, протонопровідні та сорбційні властивості полімер-кремнеземних нанокомпозитів з матрицями на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) та полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату).
- Вперше досліджено вплив співвідношення гідрофобного та гідрофільного компонентів полімерної матриці на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) на зміну структуроутворення та фізико-хімічні властивості одержаних нанокомпозитів.
- Встановлено зв'язок структури і властивостей полімер/кремнеземних нанокомпозитів з матрицями на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) та полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату).
- Вперше розраховано транспортні характеристики протонопровідних матеріалів: числа носіїв заряду, їхню рухливість і коефіцієнти дифузії, а також оцінено енергію активації протонного переносу для полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметакрилат)-кремнеземних мембран.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених досліджень зробили вклад у розвиток знань про характер процесів, що відбуваються при синтезі полімер-неорганічних нанокомпозитних матеріалів, і можуть бути використані для створення органо-неорганічних мембран із заданим комплексом фізико-хімічних властивостей. На основі отриманих результатів розроблено склад вихідної суміші і запропоновано спосіб синтезу мембран з протонною провідністю, які можуть знайти застосування у паливних елементах (Патент України на корисну модель № 128802 “Спосіб синтезу протонопровідного полімерного матеріалу для паливних комірок”).

Особистий внесок здобувача. Мета і завдання дисертаційної роботи були окреслені за безпосередньої участі дисертантки. Авторка дисертації брала участь у виборі об'єктів та методів дослідження, плануванні етапів роботи. Самостійно здійснювала пошук та опрацювання літературних джерел за темою дисертаційної роботи, проведення експериментальних досліджень, синтез та підготовку зразків для аналізів, обробку та систематизацію даних. Узагальнення, обговорення та інтерпретація одержаних результатів при підготовці публікацій та доповідей, формулювання положень та висновків роботи проведені спільно з науковим керівником к.х.н., с.н.с. Євчук І.Ю. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації результатів брали участь: к.х.н. Копилець В.І. (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України) – квантово-хімічні розрахунки, к.х.н. Кочубей В.В. (Національний університет “Львівська політехніка”) –

дериватографічний аналіз, к.х.н. Бабкіна Н.В. – динамічний механічний аналіз (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України). Вимірювання протонної провідності синтезованих матеріалів проведено за сприяння проф., д.ф.-м.н. Рачія Б.І. (Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника). Значна частинка роботи виконана в Інституті досліджень полімерів ім. Ляйбніца (Дрезден, Німеччина) в рамках стипендіальної програми Німецької служби академічних обмінів (дослідницькі гранти для аспірантів і молодих вчених 2015/16, ID 57130104).

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на конференціях: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю “Хімія, фізика та технологія поверхні” (Київ, 2015); XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015” (Львів, 2015); XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2015); III Міжнародна науково-практична конференція “Перспективи розвитку сучасної науки” (Харків, 2015); VIII Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-8) (Львів, 2016); Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Kyiv, 2016); International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016) (Lviv, 2016); Міжнародна конференція молодих вчених ССТ-2016 (Львів, 2016); Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Kyiv, 2017); XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017” (Львів, 2017); Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія” (Львів, 2017); International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017) (Chernivtsi, 2017); East-West Chemistry Conference (Lviv, 2018); I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (Вінниця, 2018); IX International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-9) (Lviv, 2018); Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, physics and technology of surface” (Київ, 2018); International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018) (Kyiv, 2018); XVII Наукова конференція Львівські хімічні читання — 2019 (Львів, 2019); II Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія – 2” (Львів, 2019); II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів” (Львів, 2019); III Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2020) (Вінниця, 2020).

Публікації. Результати досліджень відображені у 32 наукових публікаціях, серед них: 10 статей – у періодичних наукових фахових виданнях України, з яких три статті – у періодичних наукових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних; одна стаття у науковому періодичному закордонному виданні, що включене до міжнародних наукометричних баз; один патент України на корисну модель і 20 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (250 найменувань), містить 33 таблиці, 52 рисунки. Загальний обсяг роботи становить 192 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** охарактеризовано сучасний стан проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та визначено основні завдання дослідження. Показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, зв'язок роботи з науковими програмами та бюджетними темами. Подано відомості про апробацію результатів роботи та публікації.

У **першому розділі** представлено огляд літератури з проблем синтезу поліелектролітних мембран для технології паливних елементів. Наведено перелік вимог до мембран для успішного їх функціонування у паливних елементах. Розглянуто сучасні досягнення у вирішенні проблеми розроблення високопродуктивних протонопровідних мембран, проаналізовано переваги та недоліки різних їх типів.

Описано різні підходи до створення полімерних та композитних матеріалів для протонопровідних мембран, зокрема, показано, що одним із найбільш привабливих напрямків дослідження у даній області є синтез амфифільних кополімерних мембран з функційними групами та гібридних органо-неорганічних мембран. З'ясовано можливість використання водорозчинних мономерів для одержання мембран.

Показано переваги золь-гель технології для синтезу гібридних нанокомпозитів. Особливу увагу приділено аналізу публікацій з одержання органо-неорганічних матеріалів із застосуванням тетраетоксисилану.

Другий розділ містить інформацію про реагенти, використані у роботі, розроблені методики синтезу, а також експериментальні методики досліджень властивостей отриманих полімерних та полімер-кремнеземних матеріалів.

Третій розділ присвячено дослідженню впливу співвідношення компонентів полімерної матриці на властивості протонопровідних мембран. З цією метою було синтезовано серію полімерних та гібридних мембран із варіюванням вмісту гідрофільного (акриламід (ААм)) та частково розчинного (акрилонітрилу (АН)) мономерів у вихідній реакційній суміші (Табл. 1).

Таблиця 1

Склад вихідних композицій для синтезу полімерної матриці мембран з різним співвідношенням АН/ААм

На- зва	СПАК		ААм		АН		МБА	
	мас.%	моль.%	мас.%	моль.%	мас.%	моль.%	мас.%	моль.%
PS1	23,98	8,5	67,35	78,0	7,73	12,0	0,94	0,5
PS2	24,47	8,5	58,14	66,0	16,44	25,0	0,95	0,5
PS3	25,08	8,5	49,67	55,0	24,27	36,0	0,98	0,5
PS4	25,73	8,5	40,77	44,0	32,50	47,0	1,00	0,5
PS5	26,35	8,5	32,26	34,0	40,37	57,0	1,02	0,5
PS6	26,93	8,5	24,25	25,0	47,77	66,0	1,05	0,5
PS7	27,54	8,5	15,87	16,0	55,52	75,0	1,07	0,5

Гібридні полімер-неорганічні композити зшиті структури були одержані у результаті радикальної фотоініційованої кополімеризації вихідної композиції, до якої додавали золь-гель систему перед початком гелеутворення. При УФ-опроміненні даної полімеризаційної суміші золь-гель перетворення відбувається *in situ* одночасно з процесом полімеризації мономерів, забезпечуючи формування спільної органо-неорганічної структури композиту, в якій органічна і неорганічна складові поєднані на нанорівні. Утворення додаткових зшивок забезпечувалось використанням зшивального агента *N,N'*-метилен-біс-акриламід (МБА). Протонну провідність матеріалу зумовлюють сульфогрупи функційного мономеру – калієвої солі 3-сульфопропілакрилату (СПАК). Співвідношення органічного компонента суміші і золь-гель системи складало 80 : 20 мас. %.

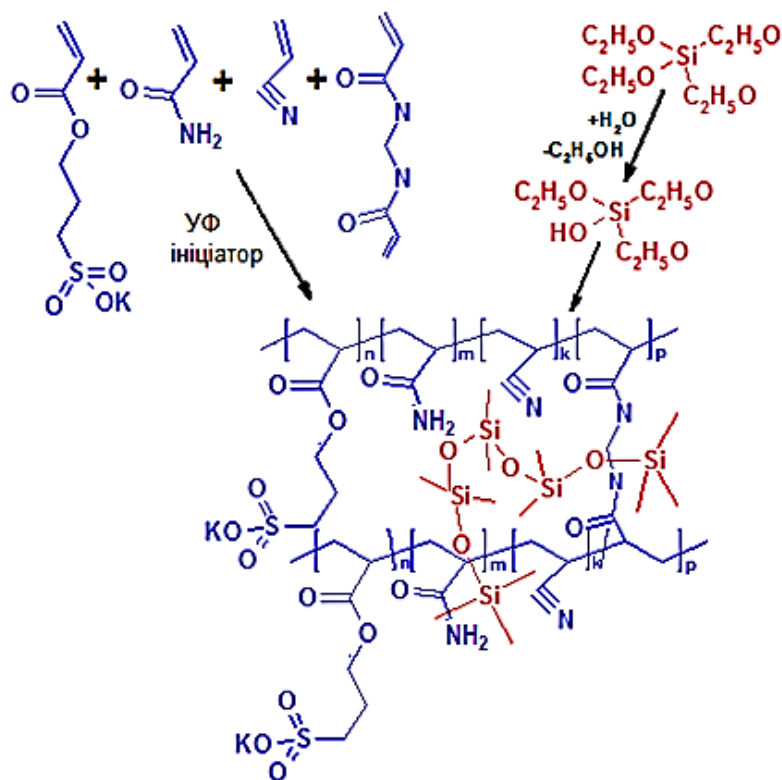


Рис. 1. Схема синтезу органо-неорганічних мембран

Золь-гель система (ЗГС) приготована змішуванням прекурсора тетраетоксисилану (ТЕОС), етилового спирту, дистильованої води і фосфорної кислоти у мольному співвідношенні 1:4:1,6:6.

Кінетику фотоініційованої полімеризації органо-неорганічних композицій вивчали методом лазерної інтерферометрії. З одержаних експериментальних результатів у формі кривих *конверсія – час* визначено значення кінетичних параметрів процесу. Зміна кінетичних параметрів свідчить про дуже суттєвий вплив співвідношення компонентів у полімерній матриці на кінетику полімеризаційного процесу у даних системах. Аналіз кривих показує, що із збільшенням вмісту акрилонітрилу у полімерній матриці від 8,2 мас. % до 57,2 мас. % максимальна швидкість полімеризації знижується у 4 рази, а конверсія системи при максимальній швидкості і час досягнення максимальної швидкості зростають у $\sim 3,5$ і ~ 7 разів, відповідно.

З порівняння SEM знімків (Рис. 2) стає очевидним, що число і розмір пор залежать від співвідношення вмісту частково розчинного/гідрофільного мономерів. Припускаємо дві ймовірні причини утворення пор у внутрішній структурі мембран: результат випаровування розчинника під час УФ-затвердіння; міжфазові взаємодії між мономерами різної природи. Оскільки при синтезі використовується слабо розчинний у воді акрилонітрил та гідрофільні акриламід та сульфопропілакрилат, це призводить до формування доменів різних типів. У результаті полімеризації відбувається спричинене ентропійним чинником мікрофазове розділення гідрофільного і гідрофобного сегментів зростаючого полімерного ланцюга.

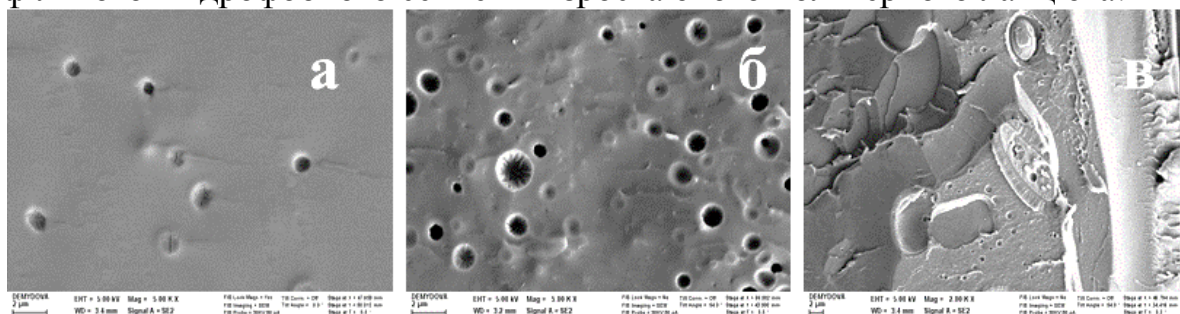


Рис. 2. SEM знімки гібридних мембран складу: а) PS1; б) PS4; в) PS6

Хімічний склад синтезованих плівок досліджували методом FTIR (Рис. 3). Спостерігається кореляція між теоретично очікуваним складом мембран і експериментально спостережуваними характеристичними смугами поглинання фрагментів поліакрилонітрилу і поліакриламід у спектрах гібридних мембран. Також підтверджено наявність неорганічної складової в отриманих полімер-неорганічних мембранах.

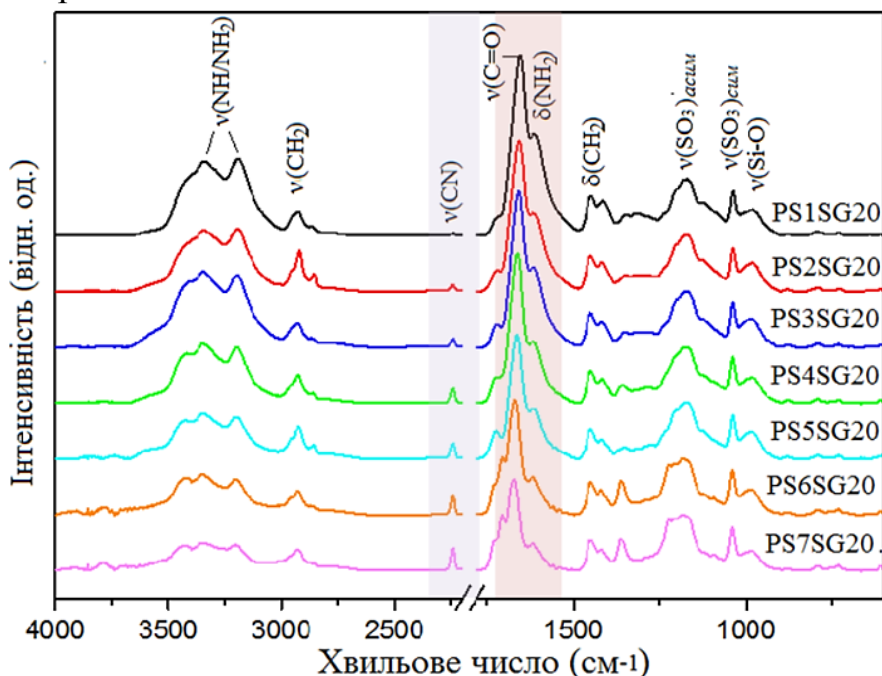


Рис. 3. FTIR спектри мембран з різним складом полімерної матриці

Дослідження термічної поведінки мембран, проведені термогравіметричним методом (Рис. 4), демонструють три стадії термічного руйнування мембран із підвищенням температури: десольватація, десульфування та термоокиснення. Із збільшенням вмісту АН у полімерній матриці перша стадія втрати маси зсувається в область нижчих температур. Мембрани складу PS1SG20 та PS2SG20 стійкі до 250°C.

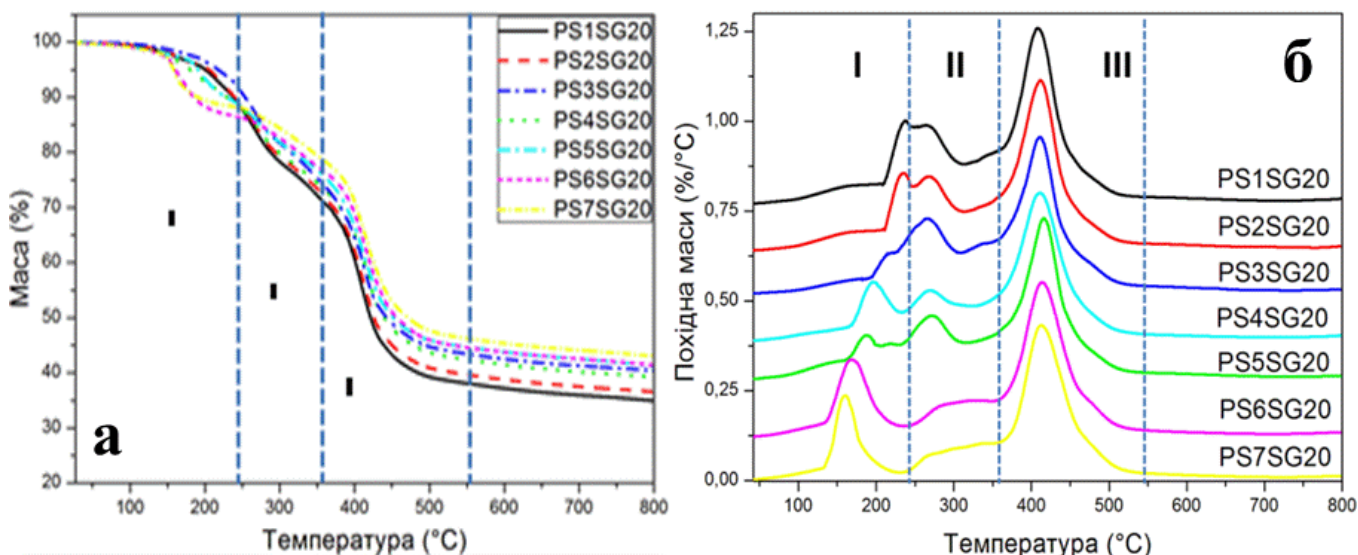


Рис. 4. Інтегральні а), диференційні б) ТГА гібридних мембран з різним складом полімерної матриці

Досліджено теплофізичні властивості матеріалів залежно від зміни складу полімерної матриці. З результатів ДСК аналізу визначено температуру склування, яка становить 54 – 76°C і демонструє тенденцію до зниження із збільшенням вмісту акрилонітрилу, та стрибок теплоємності в межах 0,53 – 0,70 Дж/г•К.

При спостереженні за водопоглинанням (WU) гібридних мембран з різним співвідношенням ланок поліАН/поліААм виявлено таку залежність: з поступовим збільшенням вмісту ланок поліакрилонітрилу (до 32,5 мас. %) WU гібридних мембран збільшується, але різко падає (майже в 3 рази) при збільшенні вмісту ланок поліАН від ~40 до ~57 мас. % (Рис. 5). Ми допускаємо існування кореляції між морфологією і величиною WU синтезованих мембран. Особливість морфології синтезованих матеріалів – при більшому вмісті ланок акрилонітрилу формується менш рівномірна структура. Значення поглинання метанолу мембранами виявились суттєво меншими, ніж значення отримані для Nafion 115®. Проте закономірність впливу складу полімерної матриці на здатність поглинання метанолу аналогічна, як і у випадку поглинання води.

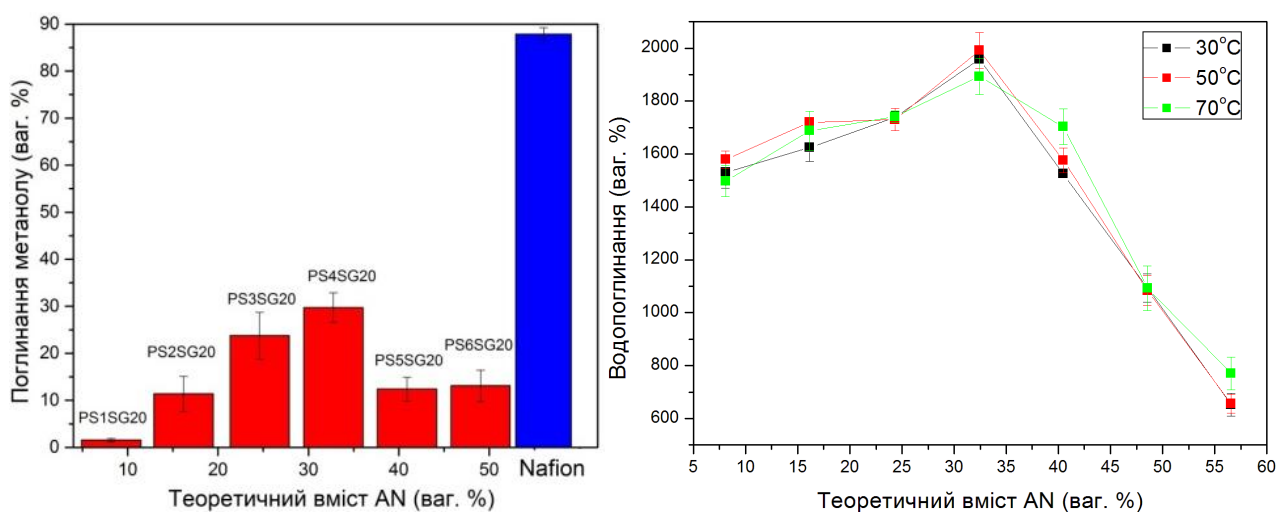


Рис. 5. Сорбційні характеристики мембран із різним співвідношенням ланок поліакрилонітрилу та поліакриламід

Оцінку вільної поверхневої енергії зразків було проведено за кутами змочування поверхні плівок дийодометаном і гліцерином. Отримані результати засвідчили зміну гідрофобно-гідрофільного балансу у полімері: із збільшенням вмісту акрилонітрилу та зменшенням вмісту акриламід у мембрани проявляють більш гідрофобні властивості - воднева складова поверхневої енергії зменшується, у дещо меншій мірі зростає дисперсійна складова, при цьому сумарна вільна поверхнева енергія мембран зменшується відповідно на 2,70 мН/м.

Виміряні методом імпедансної спектроскопії значення протонної провідності показують вплив на величину протонної провідності морфології мембран, яка визначається балансом між гідрофільними та гідрофобними областями: гідрофільні області сприяють транспорту протонів (Табл. 2).

Таблиця 2

Протонна провідність мембран з різним вмістом ланок ААм/АН

Зразок	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6
σ , мСм/см	2,61	2,85	2,92	3,19	2,58	1,97

Найвищу провідність при температурі 20°C ($3,19 \cdot 10^{-3}$ См/см) має зразок PS4, отриманий при співвідношення ААм/АН = 1,3 у вихідній мономерній суміші (Табл. 1). Також причиною найкращої провідності цього зразка є значне водопоглинання, оскільки адсорбована вода робить протони мобільнішими і забезпечує легше проходження у вигляді іонів гідроксонію H_3O^+ через іонні кластери, що і покращує протонну провідність мембран.

У **четвертому розділі** роботи представлено результати досліджень, проведених для з'ясування впливу вмісту неорганічного наповнювача на властивості мембран на основі полі(АН-ко-ААм-ко-СПАК). З цією метою були синтезовані зразки мембран складу PS2 з різним вмістом кремнезему: 0, 10, 20, 30, 40 мас. %.

Кінетичні вимірювання процесу УФ-затвердження органо-неорганічних мембран дозволили встановити, що максимальна швидкість зміни конверсії знижується у ≈ 3 рази із збільшенням вмісту ЗГС від 0 до 40 мас. %, що можна пояснити зростанням в'язкості системи і стеричними факторами, оскільки наявність кремнекисневої сітки сприяє додатковому структуруванню системи (Табл. 3).

Таблиця 3

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації мембран із різним вмістом ЗГС

Назва	Вміст ЗГС	Час досягн. $w_{\max}, \tau_{\max}, \text{с}$	Конверсія при $w_{\max}, \text{Р}$	Макс.швидкість зміни конверсії, $w_{\max}, \text{с}^{-1}$
PS2SG0	0%	13,6	0,225	0,043
PS2SG10	10%	15,8	0,208	0,039
PS2SG20	20%	19,1	0,191	0,036
PS2SG30	30%	23,5	0,155	0,022
PS2SG40	40%	33,6	0,124	0,013

Дослідження морфології мембран із різним вмістом ЗГС показало, що мембрани є рівномірні і щільні у поперечному перерізі, без тріщин чи окремих включень (Рис. 6). Водночас спостерігаємо у матрицях декілька сферичних порожнин розміром 1-2 мкм. Морфологія мембран характеризується незначним зниженням кількості пор та їхнього розміру із зростанням вмісту неорганічної сітки. Покращення міжфазової взаємодії при додаванні неорганічного компонента сприяє переходу до взаємопов'язаної фазової морфології.

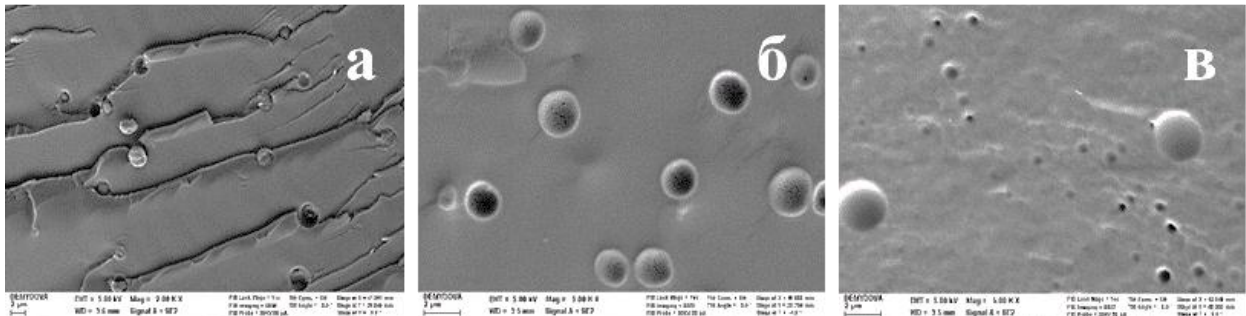


Рис. 6. SEM знімки мембран складу PS2 вмістом ЗГС: а) 0 %; б) 20 %, в) 40 %

Внутрішню морфологію гібридних мембран дослідили також на прикладі мембрани PS2SG20 методом TEM у поєднанні з EFTEM аналізом. Розміщення помітних невеликих темніших областей на TEM знімку (Рис. 7 а)) співпадає з областями, збагаченими Силіцієм і Оксигеном на відповідних EFTEM знімках (Рис. 7 в) і г)). Із знімків EFTEM випливає, що елементні мапи Силіцію, Оксигену і Карбону доповнюють одна одну, тобто області, збагачені Силіцієм і Оксигеном, появляються у місцях з пониженим вмістом Карбону і що розподіл доменів кремнезему у зрізі мембрани є рівномірним. Це дозволяє допустити, що гідроліз-конденсація золь-гель прекурсора під час процесу полімеризації ведуть до утворення нанорозмірних кремнеземних доменів, рівномірно розташованих у полімерній матриці.

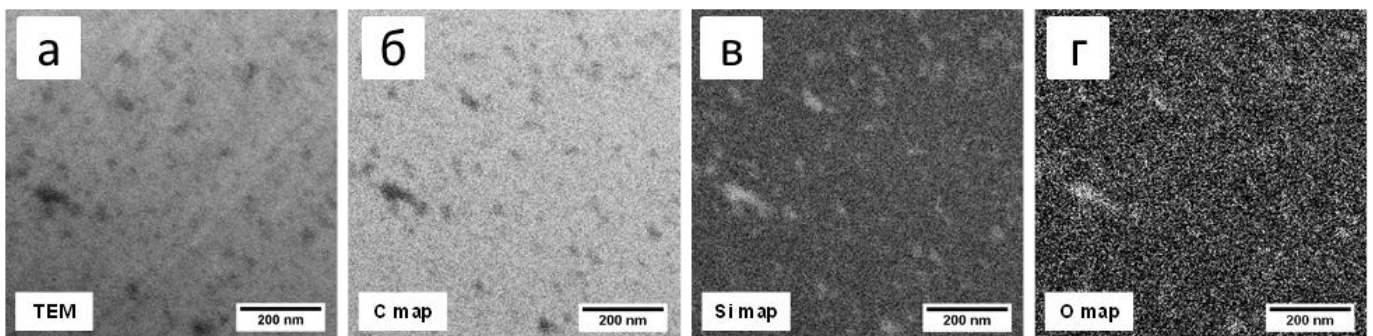


Рис. 7. а) TEM знімок ультрамікротомованої тонкої плівки мембрани з 20 % ЗГС; б)-г) EFTEM знімки, що показують розподіл різних елементів у мембрані: мапи елементів: б) Карбону, в) Силіцію і г) Оксигену

ATR-FTIR спектри зразків гібридних мембран представлені на Рис. 8. Варто зазначити, що смуга з частотою 980 cm^{-1} належить валентним коливанням Si-O-зв'язків, і її відносна інтенсивність зростає із збільшенням вмісту золь-гель прекурсора. Таким чином, результати аналізу показують, що обидва процеси – фотоініційована полімеризація акрилових мономерів і гідроліз-конденсація кремнеземного прекурсора – відбуваються одночасно.

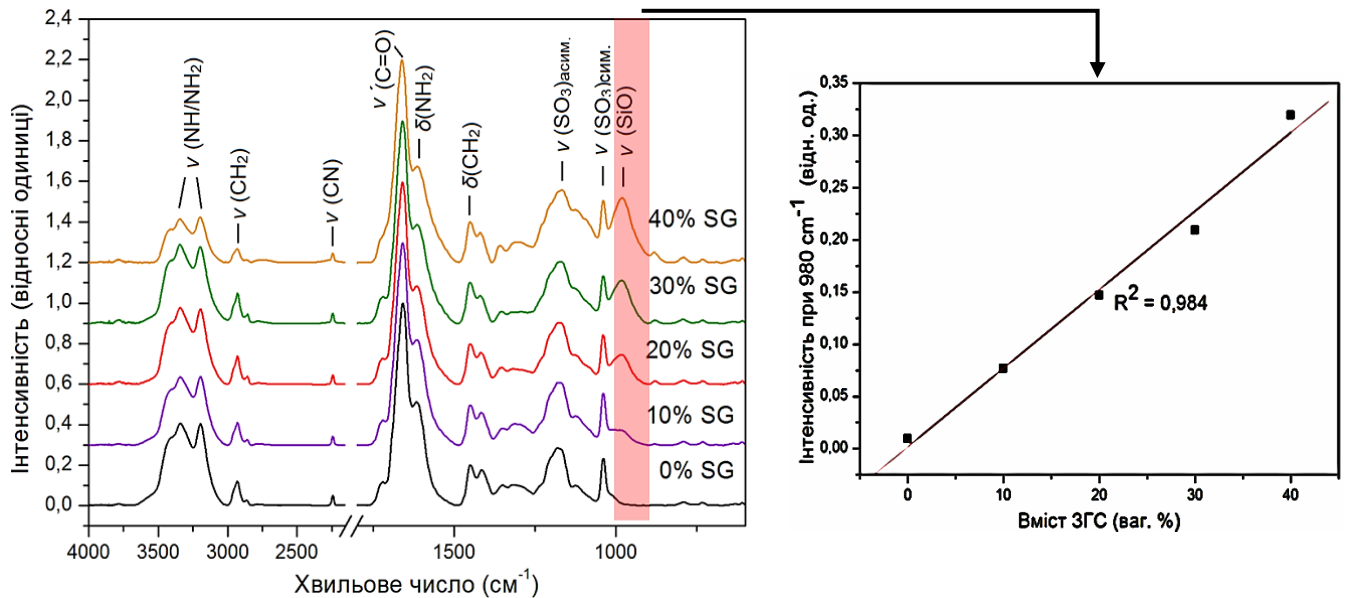


Рис. 8. ATR-FTIR спектри гібридних матеріалів та інтенсивність смуги $\nu(\text{Si-O})$ 980 cm^{-1} як функція вмісту ЗГС у реакційній суміші

Криві TGA і DTG матеріалів (Рис. 9) також показали три головні стадії термального розкладу мембран: втрата адсорбованої та хімічно зв'язаної води, розклад сульфогруп і бічних ланцюгів полімерного скелету, деструкція основного ланцюга. При зростанні долі фракції кремнезему максимуми піків поступово зсуваються до вищих температур у той час, як площа піків зменшується як результат зменшення полімерної фракції у зразках.

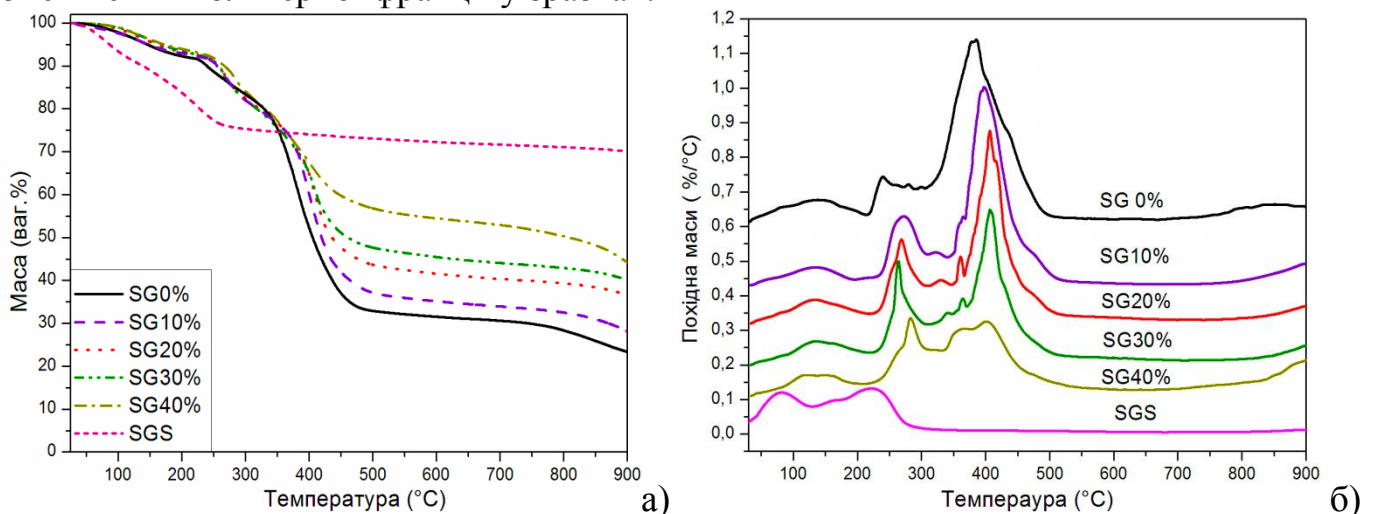


Рис. 9. Інтегральні а) і диференційні б) термограми мембран з різним вмістом ЗГС

ДСК вимірювання дозволили визначити теплофізичні характеристики мембран з різним вмістом неорганічного компонента (Табл. 4).

Таблиця 4

Теплофізичні властивості мембран із різним вмістом ЗГС

Параметри	PS2SG0	PS2SG10	PS2SG20	PS2SG30	PS2SG40
$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	124	116	110	104	106
$\Delta C_{p2}, \text{Дж/Г}\cdot\text{К}$	0,65	0,63	0,60	0,58	0,55
$T_{g2} \cdot \Delta C_{p2}, \text{Дж/Г}$	258	245	230	219	209

При зростанні вмісту неорганічного компонента вільна поверхнева енергія і її воднева складова для даних матеріалів збільшуються, у той же час дисперсійна складова дещо зменшується. Це можна пояснити утворенням щільнішої структури при утворенні кремнекисневого ланцюга у результаті золь-гель процесу– ймовірно утворення водневих зв'язків між амідними, карбонільними і силанольними групами.

З гістограм розподілу кутів змочування поверхонь полімерної та органо-неорганічних мембран (Рис. 10) видно, що додавання ЗГС звужує розподіл кутів змочування.

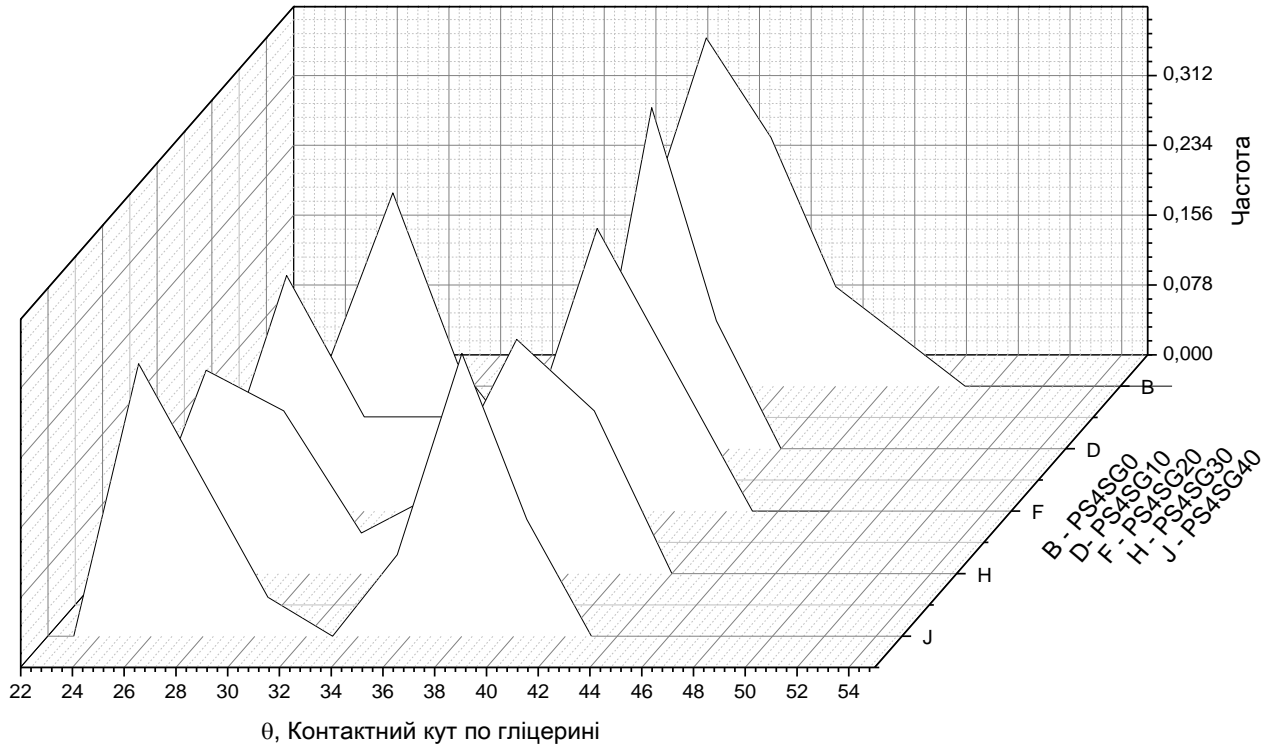


Рис.10. Гістограми розподілу кутів змочування гліцерином поверхні мембран з різним вмістом ЗГС

Наявний у гібридних мембранах кремнезем, одержаний у результаті перетворення золь-гель системи, містить гідрофільні групи SiOH, які утворюють водневі зв'язки і завдяки цьому володіють здатністю збільшувати водоутримання при підвищених температурах. Тому збільшення водопоглинання мембран із додаванням ЗГС від 0% до 40% у полімерній матриці пов'язуємо з наявністю гідроксильних груп кремнезему: воднево-зв'язана сітка сприяє “перестрибуванню” протонів завдяки розтягнутим гідратованим шарам. Також при проведенні вимірювань було виявлено, що із збільшенням здатності поглинати воду мембрани втрачають міцність, а композити із вмістом 30 та 40 мас. % ЗГС стають крихкими.

На противагу водопоглинання, сорбція метанолу мембранами із різним вмістом ЗГС не показує монотонного зростання значень із збільшенням вмісту неорганічного компонента. Найбільші значення сорбції метанолу показали мембрани із 10 та 20 мас. %, проте отримані значення для усіх мембран із цієї серії менші в порівнянні із Nafion 115®. Під час експерименту мембрани практично не змінилися у розмірі та не втратили механічних властивостей. Такі результати відкривають перспективу застосування мембран у метанольному паливному елементі.

Поліпшення протонної провідності в гібридних органічно-неорганічних мембранах порівняно з полімерною можна пояснити впливом неорганічного компонента на іонний транспорт у каналах: при введенні неорганічного компонента загальний об'єм пор збільшується, і це веде до збільшення об'єму взаємопов'язаних каналів (Рис. 11). Протонна провідність зразка мембрани з 20 мас. % ЗГС у полімерній матриці зростала із збільшенням температури, а її температурно-залежна поведінка подібна до Nafion 115[®].

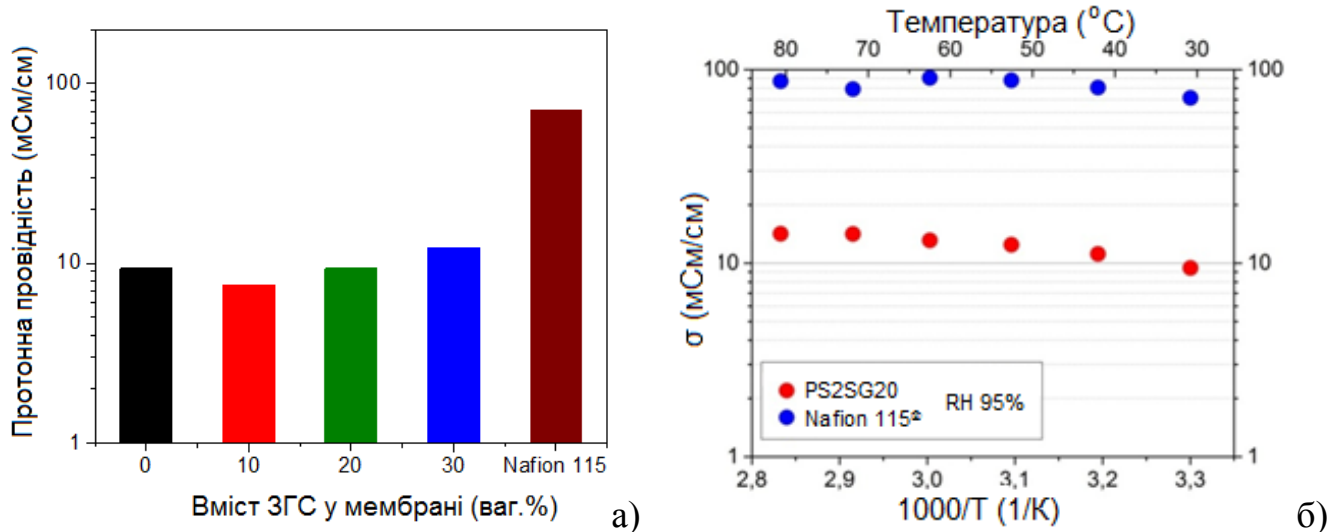


Рис. 11. Протонна провідність: а) мембран із різним вмістом ЗГС при 30°C та відносній вологості 95%, б) PS2SG20 у циклі нагрівання (ВВ 95%)

П'ятий розділ присвячено вивченню впливу природи акрилового сульфомономера на властивості протонопровідних мембран. За розробленою нами методикою було синтезовано полімерні та гібридні (10 мас. % ЗГС) мембрани на основі таких сульфомономерів (СМ): 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонова кислота (АМПС), СПАК, натрієва сіль стиренсульфонової кислоти (ССNa) за однакового співвідношення у мономерній суміші: СМ : ААм : АН : МБА = 25,0 : 57,9 : 16,2 : 1,0 мас. %. Заміна сульфомономера вплинула на внутрішню морфологію отриманих мембран: полімерна мембрана із СПАК володіє більш одноріною структурою та більш крихким зламом, а у мембранах із ССNa та АМПС спостерігається асиметрична ламінарна дво- та тришарова структури, відповідно, які формуються через перерозподіл гідрофільно-гідрофобного балансу при полімеризації (Рис. 12). Компатибілізуючий ефект при введенні ЗГС також проявляється у мембранах із АМПС та ССNa, ймовірно, через зміну гідрофільно-гідрофобного балансу.

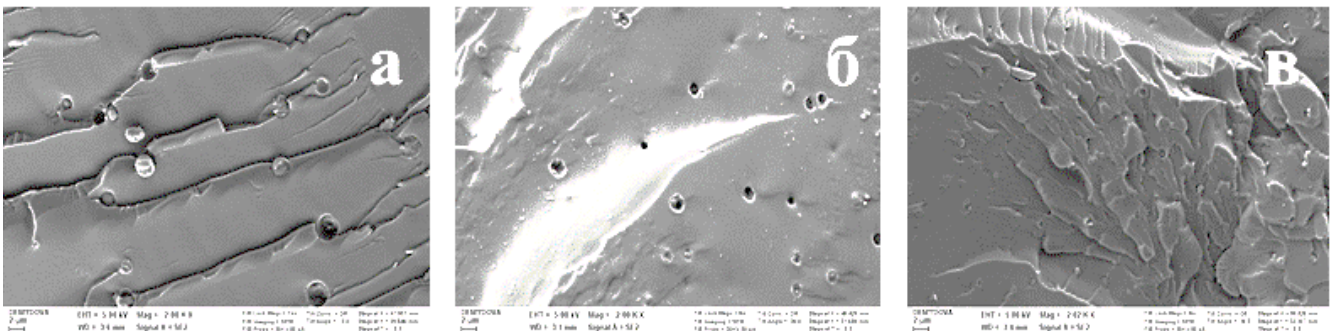


Рис. 12. Морфологія полімерних мембран з: а) АМПС; б) СПАК; в) ССNa

З аналізу термограм випливає, що загалом поведінка термічної деградації гібридних мембран з АМПС і СПАК аналогічна з приблизно однаковими втратами маси. Досліджувані мембрани володіють задовільними теплофізичними характеристиками. Значення водопоглинання знижується в ряду АМПС > СПАК > ССNa, що визначається природою сульфоновмісного мономера.

У шостому розділі для того, щоб збалансувати властивості водопоглинання – міцність – протонна провідність із врахуванням результатів вищезгаданих етапів дослідження, був запропонований наступний склад полімерної матриці: полі(СПАК-ко-АА-ко-АН-ко-ЕГДМА) (де АА – акрилова кислота, ЕГДМА – етиленглікольдиметилакрилат). Мольне співвідношення між мономерами у вихідній суміші складало СПАК : АА : АН : ЕГДМА = 44 : 8 : 13 : 35. Були синтезовані полімерний (S1) та органо-неорганічні матеріали, вміст доданої ЗГС складав: S2 - 1, S3 - 3, S4 - 5, S5 - 7 мас. %. Схема синтезу полімерної матриці представлено на Рис. 13.

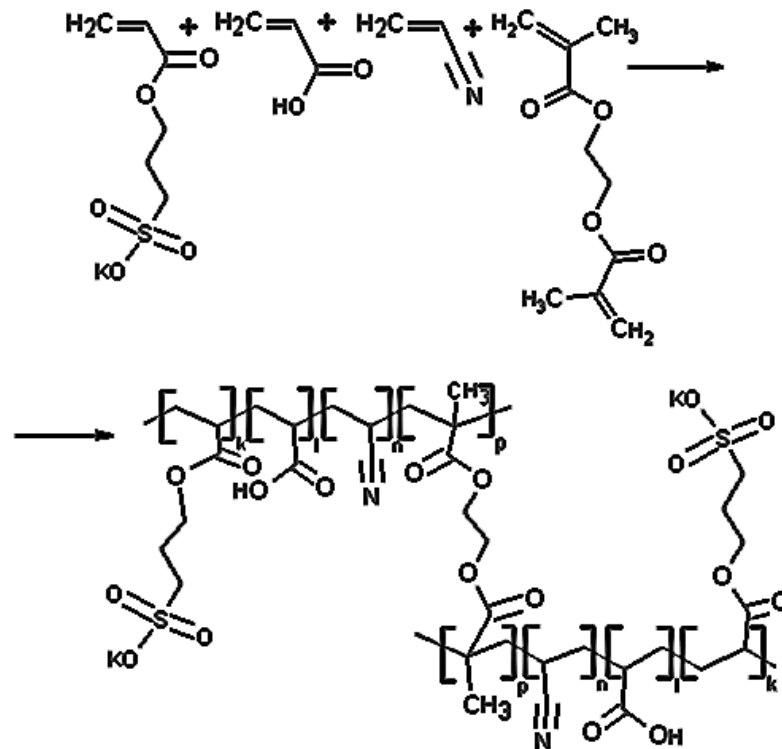


Рис. 13. Схема синтезу полі(АН-ко-АА-ко-СПАК-ко-ЕГДМА)

Результати визначення кінетичних параметрів полімеризації показують зменшення максимальної швидкості реакції при додаванні ЗГС від $0,014 \text{ с}^{-1}$ до $0,009 \text{ с}^{-1}$. Час, при якому досягається максимальна швидкість w_{max} , зростає від 68 с для зразка S1 до 92 с для зразка S2. Конверсія при w_{max} у досліджуваних системах змінюється від 0,57 (S1) до 0,48 (S5).

Методом СЕМ встановлено, що структура синтезованих мембран є гомогенною, візуалізуються окремі пори розміром не більше 2 мкм. Мембрана S5 має дещо нерівномірну структуру, що може бути зумовлено утворенням доменів кремнезему більших розмірів.

Хімічний вклад синтезованих матеріалів підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та енергодисперсійного аналізу. Аналіз ЕДС підтвердив введення

неорганічного компонента у мембрану: чіткий сигнал, що відповідає атому Силіцію (Si), присутній при 1,75 кеВ у спектрі гібридної мембрани складу з 1 мас.% ЗГС, тоді як в полімерній мембрані такого сигналу не спостерігається (Рис. 14).

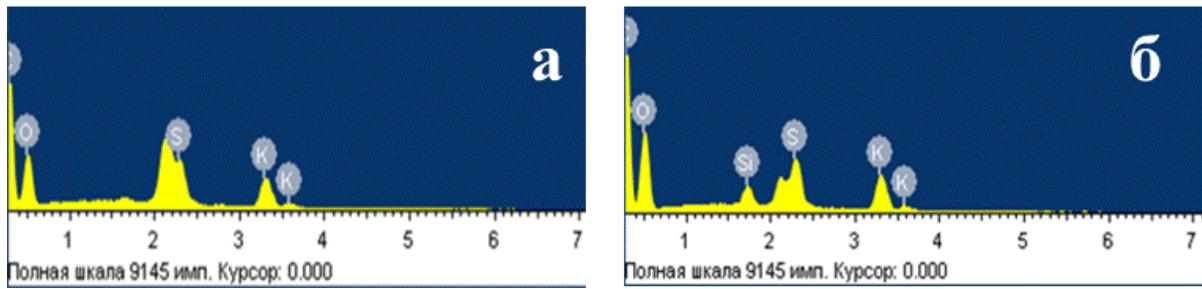


Рис. 14. ЕДС-спектри мембран: а) полімерної; б) з 1 мас. % ЗГС

Досліджена термічна поведінка мембран на основі полі(АА-ко-АН-ко-СПАК-ко-ЕГДМА) свідчить про достатньо високий рівень їхньої термічної стабільності і можливість використання їх як мембран у середньотемпературних паливних елементах (Табл. 5). Гідроліз і конденсація ТЕОС ведуть до утворення додаткових зшивок структури, а це робить мембрану компактнішою і, відповідно, термічно стабільнішою.

Таблиця 5

Термічна деградація мембран складу S1 – S5

Назва	I етап		II етап		III етап		T _d , °C
	Інтервал T, °C	Втрата маси, %	Інтервал T, °C	Втрата маси, %	Інтервал T, °C	Втрата маси, %	
S1	20-163	5,66	163-263	9,29	400	49,52	119
S2	20-191	5,65	191-276	8,10	400	43,09	143
S3	20-191	5,25	191-271	7,62	400	45,94	172
S4	20-178	6,03	178-253	8,35	400	46,23	130
S5	20-161	5,10	161-249	7,32	400	42,18	148

За допомогою динамічного механічного аналізу (ДМА) (Рис. 15) було встановлено, що вихідна поліакрилатна сульфовмісна матриця є статистичним кополімером, структура якого складається як з жорстких фрагментів, так і більш гнучких ділянок. Введення кремнезему приводить до змін в'язкопружної поведінки мембран: суттєво зменшується значення модуля пружності, що може вказувати на послаблення міжмолекулярних зв'язків та зменшення щільності упаковки в полімерній матриці, і така тенденція спостерігається при зростанні вмісту неорганічного компонента. Зростання вмісту ЗГС в мембранах приводить до зсуву низькотемпературного релаксаційного переходу в сторону більш низьких температур. Для поліакрилат-кремнеземних мембран спостерігається також зниження інтенсивності високотемпературного релаксаційного максимуму $\tan \delta$, що може пояснюватися блокуванням рухливості деякої кількості сегментів в жорстких фрагментах при одночасному утворенні поперечних в'язків між ланцюгами кополімера та формуванні неорганічної кремнеземної сітки. Розширення ж високотемпературного переходу в напрямку низьких температур вказує на зростання структурної гетерогенності мембран при збільшенні вмісту кремнезему.

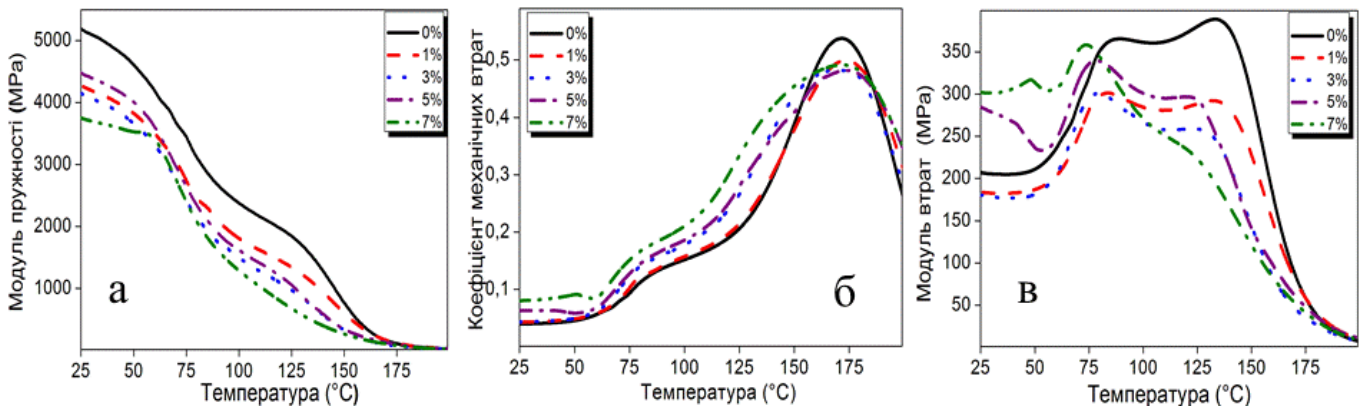


Рис. 15. Температурні залежності E' (а), E'' (б) та $\tan \delta$ (в) для S1 – S5

Результати дослідження сорбційних властивостей вказують на те, що синтезовані мембрани є перспективними у застосуванні як у водневих, так і метанольних паливних елементах. При збільшенні вмісту неорганічного компонента водопоглинання збільшується від 24 % для полімерної до 30 % гібридної мембрани із 7 мас. % ЗГС. З отриманих результатів вимірювання водопоглинання випливає, що застосовані шляхи удосконалення мембран привели до покращення їхніх властивостей: значення водопоглинання значно знизилася, механічні властивості покращилися, зменшився вплив на розміри матеріалу при водопоглинанні. Величини поглинання метанолу мембранами даного складу значно нижчі від аналогічних для мембрани Nafion 115®.

Величина протонної провідності синтезованих мембран є достатньо високою; максимальне значення провідності досягає $1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см (зразок з 3 мас. % ЗГС при температурі 60°C), що є порівняним з протонною провідністю мембрани Nafion117® ($1,2 \cdot 10^{-2}$ См/см). Висока протонна провідність зумовлена процесами самоорганізації, що приводять до формування матриці мембрани з гідروفобних полімерних ланцюгів і кластерів гідрофільних функційних груп, що утримують велику кількість води. Внаслідок цього сформувалася система пор, наповнених водним розчином, що містить мобільні іони.

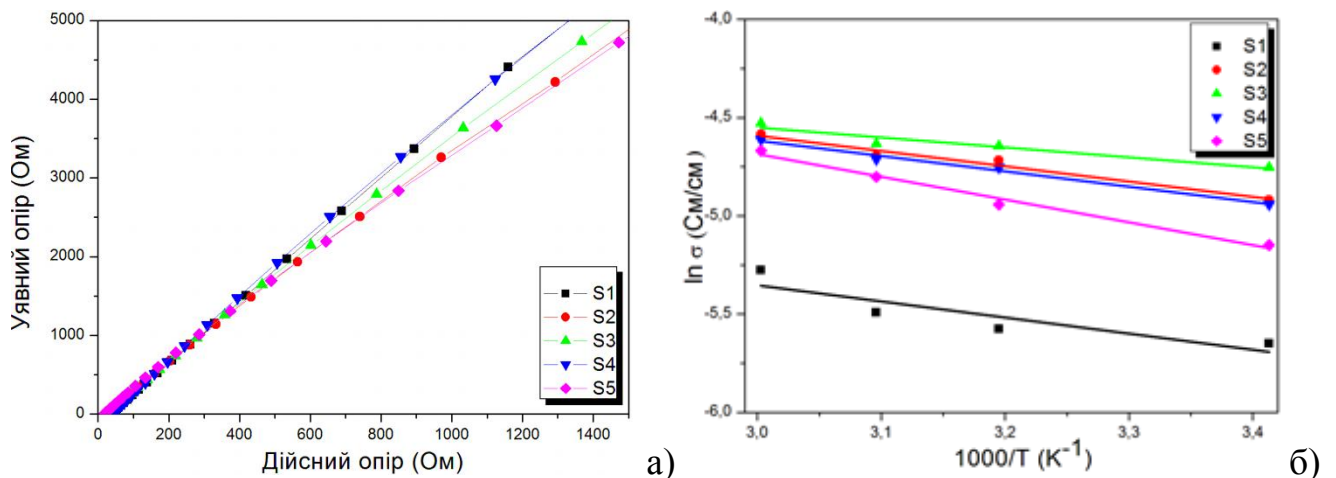


Рис. 16. Криві Найквіста для зразків S1-S5 а) і температурна залежність протонної провідності в координатах Арреніуса б)

Одержані експериментальні результати показують, що протонна провідність мембран залежить від їхнього складу і температури. Для усіх зразків спостерігається симбатна залежність температура – провідність, що є свідченням термоактиваційного характеру процесу переносу протонів у досліджуваному інтервалі температур. Додавання неорганічного компонента до мембран збільшує вміст зв'язаної води в мембранах, що полегшує здатність перенесення протонів за механізмом Гротгуса завдяки створенню безперервного протонопровідного шляху.

Таблиця 6

Протонна провідність мембран (См/см) при різних температурах

	Зразок	20°C	40°C	50°C	60°C	E_a , eV
1	S1	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$3,79 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-3}$	$5,11 \cdot 10^{-3}$	0,149
2	S2	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$8,93 \cdot 10^{-3}$	$9,14 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,128
3	S3	$8,62 \cdot 10^{-3}$	$9,62 \cdot 10^{-3}$	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,126
4	S4	$7,14 \cdot 10^{-3}$	$8,62 \cdot 10^{-3}$	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$9,94 \cdot 10^{-3}$	0,129
5	S5	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$9,39 \cdot 10^{-3}$	0,132

За рівнянням Арреніуса з температурної залежності протонної провідності обчислено енергію активації протонного переносу, з використанням моделі Райса-Рота оцінено транспортні параметри мембран: мобільність та коефіцієнт дифузії протонів.

Стабільність мембран при експлуатації у паливних елементах оцінена за стійкістю до окиснення в реактиві Фентона.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено спосіб синтезу зшитих гібридних матеріалів, що володіють протонною провідністю, на основі акрилових кополімерів та золь-гель системи тетраетоксисилану, за яким формування спільної орґано-неорґанічної сітки нанокомпозиту відбувається у результаті радикальної фотоініційованої полімеризації мономерів і золь-гель перетворення неорґанічної складової *in situ*.
2. Вперше досліджено вплив співвідношення гідрофільно/гідрофобних ланок полімерної матриці на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) на формування та властивості полімер-неорґанічних композитів.
3. Встановлено вплив вмісту неорґанічного компонента на властивості гібридних мембран на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію): із збільшенням вмісту золь-гель системи водопоглинання та протонна провідність зростають, проте знижується механічна міцність мембран у гідратованому стані.
4. Оптимізовано склад систем для синтезу полімер-неорґанічних протонопровідних матеріалів (підібрано склад та співвідношення мономерів, співвідношення суміші мономерів та золь-гель системи) на основі полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату).
5. Методом лазерної інтерферометрії досліджено кінетичні закономірності процесу фотоініційованої полімеризації та визначено параметри процесу (максимальну

швидкість зміни конверсії w_{\max} , час досягнення максимальної швидкості τ_{\max} і конверсію за максимальної швидкості P) для синтезованих матеріалів.

6. Успішність синтезу поліакрилат/кремнеземних мембран підтверджена результатами ІЧ-спектроскопії та енергодисперсійного аналізу. Встановлено що, співвідношення компонентів полімерної матриці, природа сульфовмісних мономерів мають вплив на морфологію мембран, а введення неорганічного компонента у полімерну матрицю приводить до покращення міжфазової взаємодії, сприяє переходу до взаємопов'язаної фазової морфології.

7. Дослідження термічних властивостей синтезованих органо-неорганічних матеріалів підтвердили їхню термостійкість у діапазоні температур паливного елемента. Згідно з ДМА, введення неорганічного компонента у полімерну матрицю на основі полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату) приводить до зменшення щільності упаковки, збільшення вільного об'єму в системі, зниження температури початку релаксаційних переходів.

8. Синтезовані амфіфільні поліакрилат/кремнеземні композити можуть бути рекомендовані для виготовлення протонопровідних мембран водневих паливних елементів, а також у різноманітних електрохімічних пристроях. Протонна провідність синтезованих матеріалів є високою: кращі результати (до $1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см при 60°C) показали полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилат)-кремнеземні композити.

9. Результати досліджень сорбції метанолу мембранами як на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію), так і полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату) та порівняння їх із значеннями, отриманими для Nafion 115[®], визначають можливість використання мембран у метанольному паливному елементі. Значення водопоглинання для отриманих композитів із полімерною матрицею полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) відкриває можливість використання даних матеріалів у ролі супердсорбентів.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Євчук І.Ю., Демчина О.І., Демидова Х.В., Романюк Г.В., Коваль З.М. Полімерні і композитні матеріали для протонопровідних мембран паливних елементів // Полімерний журнал, 2016, 38(2), С. 107-114. *(Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних джерел, обговорення результатів, підготовка статті до друку).*

2. Євчук І.Ю., Демчина О.І., Демидова Х.В., Романюк Г.В., Коваль З.М. Дослідження властивостей органо-неорганічних мембран для паливних елементів // Вісник НУ "Львівська політехніка", Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2016, 841, С. 358-365. *(Особистий внесок здобувача: формулювання постановки завдання, виконання частини експериментальних досліджень, обговорення результатів).*

3. Демидова Х.В., Євчук І.Ю., Демчина О.І. Дослідження гібридних органо-неорганічних мембран зі змінним співвідношенням гідрофільного/гідрофобного компонентів матриці // Вісник Львівського університету. Сер. хімічна. 2017, 58(2),

С. 461-469. *(Особистий внесок здобувача: опрацювання публікацій за темою дослідження, визначення завдання роботи, проведення частини експериментальних досліджень, аналіз, обробка та інтерпретація отриманих даних).*

4. Демчина О.І., **Демидова Х.В.**, Євчук І.Ю., Коваль З.М. Золь-гель синтез і дослідження властивостей сульфовмісних полімер-неорганічних мембран // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2017, 868, С. 325-333. *(Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних джерел, проведення синтезу мембран, виконання частини експериментів з дослідження властивостей мембран, аналіз та обговорення результатів, підготовка статті).*

5. Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., **Demydova Kh.V.**, Yevchuk I.Yu. Investigation of viscosity of sol-gel systems based on 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane and tetraethoxysilane // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2018, 886, С. 58-66. *(Особистий внесок здобувача: аналіз літератури за темою дослідження, виконання частини експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та формулюванні висновків, підготовка статті).*

6. **Римша Х.**, Жигайло М., Демчина О., Євчук І. Органо-неорганічні сульфовмісні мембрани для паливних елементів // Праці наукового товариства ім. Шевченка, Сер. Хімічні науки, 2018, Т. LIII, С. 71-83. *(Особистий внесок здобувача: пошук і опрацювання статей, формулювання мети і завдань роботи, виконання частини експериментальних досліджень, участь у дискусії щодо одержаних результатів, оформлення статті).*

7. **Rymsha Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. Proton conductive polymer and hybrid polymer-inorganic membranes // Хімія, фізика та технологія поверхні, 2019, 10(1), С. 38-47. *(Особистий внесок здобувача: проведення золь-гель синтезу гібридних мембран, експериментальних досліджень їхніх характеристик, аналіз та обговорення результатів).*

Статті у наукових фахових виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз:

8. **Demydova Kh.**, Horechyy A., Yevchuk I., Demchyna O. The influence of the hydrophobic component content on the properties of hybrid polymer-inorganic membranes // Chemistry & Chemical Technology, 2018, 12(1), P. 58-63. *(Особистий внесок здобувача: виконання основної частини експериментів, аналіз та обробка даних, інтерпретація одержаних результатів, участь у формулюванні висновків).*

9. Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., **Rymsha Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I. Proton conductive organic-inorganic nanocomposite membranes derived by sol-gel method // Chemistry & Chemical Technology, Lviv, 2019, 13(4), P. 436-443. *(Особистий внесок здобувача: проведення кінетичних досліджень, аналіз одержаних результатів, участь у написанні статті).*

10. Demchyna O.I., **Rymsha Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Yu., Kochubei V.V. UV-curable hybrid organic-inorganic membranes for the use as PEM in fuel cell // French-Ukrainian Journal of Chemistry, 2019, 7(1), P. 81-89. *(Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних джерел, виконання частини експериментальних досліджень, обговорення результатів та висновків, підготовка статті).*

Статті у закордонних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

11. **Demydova Kh.**, Horechyy A., Meier-Haack J., Malanin M., Stamm M., Hausler L., Yevchuk I., Demchyna O. Hybrid organic-inorganic materials on the basis of acrylic monomers and TEOS prepared by simultaneous UV-curing and sol-gel process // Journal of Polymer Research, 2020, 27, P. 88-96. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02057-w> (Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних джерел, постановка мети і завдання роботи, синтез мембран, підготовка зразків для досліджень, виконання частини експериментальних досліджень, обговорення результатів експериментів, формулювання висновків, написання статті).

Патенти на корисну модель:

12. **Римша Х.В.**, Євчук І.Ю., Демчина О.І., Іващишин Ф.О., Кочубей В.В. Спосіб синтезу протонопровідного полімерного матеріалу для паливних комірок. Патент України на корисну модель № 128802, заявл. 02. 04. 2018, опубл. 10. 10. 2018, Бюл. № 19. (Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні патенту).

Публікації у збірниках матеріалів та тез доповідей міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:

13. Демчина О.І. **Демидова Х.В.**, Євчук І.Ю. Сорбційні властивості органо-неорганічних мембран // Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю “Хімія, фізика та технологія поверхні”, 13-15. 05. 2015, Київ, С. 118.

14. Демчина О., **Демидова Х.**, Євчук І., Коваль З., Романюк Г. Дослідження сорбційних властивостей протон-провідних мембран // Збірник наукових праць. XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”, 24-27. 05. 2015, Львів, С. М10 (209).

15. Demchyna O., **Demydova Kh.**, Yevchuk I., Kopylets V., Koval Z., Romaniuk H. Quantum-chemical photoinitiator of acrylic monomers polymerization in the presence of TEOS-based sol-gel system // Book of Abstracts. XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 12-15. 09. 2015, Lviv, P. 57-58.

16. **Demydova Kh.V.**, Yevchuk I., Demchyna O.I., Kopylets V.I., Koval Z.M., Romaniuk H.V. Computer model of proton transfer in proton conducting polymer membrane // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “Перспективи розвитку сучасної науки”, 04-05. 12. 2015, Харків, С. 143-146.

17. **Демидова Х.**, Демчина О., Євчук І., Романюк Г., Коваль З. Фізико-хімічні властивості мембран для паливних елементів // Збірник тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-8), 16-21. 05. 2016, Львів, С. 163.

18. **Demydova Kh.V.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Samoilenko T.F. Viscoelastic properties of organic-inorganic composites on the base of acrylic monomers and TEOS // Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, 17-18. 05. 2016, Kyiv, P. 94.

19. **Demydova Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Koval Z.M., Romaniuk H.V. Synthesis of hybrid organic-inorganic composites // Book of abstracts. International

Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016), Львів, 24-27. 08. 2016, Lviv, P. 59.

20. **Demydova Kh.**, Demchyna O., Yevchuk I., Koval Z. Hybrid Organic-Inorganic Composites with Different Hydrophobic/Hydrophylic Component Ratio // Proceedings of the 6th International Youth Science Forum “Litteris and Artibus”, 24-26. 11. 2016, Lviv, P. 378-379.

21. **Demydova Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Zhyhailo M.M. Sol-gel synthesis and characterization of hybrid organic-inorganic membranes // Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, Kyiv, 24-25. 05. 2017, P. 45.

22. **Демидова Х.**, Демчина О., Євчук І., Жигайло М. Дослідження внутрішньої морфології органо-неорганічних мембран із різним вмістом золь-гель системи // Збірник наукових праць. XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”, 28-31. 05. 2017, Львів, С. М6.

23. **Демидова Х.**, Демчина О., Євчук І., Жигайло М. Вплив компонентів полімерної матриці на термічні характеристики гібридних органо-неорганічних мембран для застосування у паливних елементах // Збірник тез доповідей. Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія”, 26-30. 06. 2017, Львів, С. 265-266.

24. **Demydova Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Koval Z.M. Investigation of proton conductivity of the hybrid organic-inorganic membranes synthesized via photoinitiated polymerization and *in situ* sol-gel process // Abstract Book. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017), 23-26. 08. 2017, Chernivtsi, P. 171.

25. Yevchuk I.Yu., **Rymsha Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Demchyna O.I. Proton Conductive Polymer and Organic-inorganic Membranes // Abstract Book. East-West Chemistry Conference, 10-12. 10. 2018, Lviv, P. 70, S-039.

26. **Rymsha Kh.V.**, Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. Sol-gel synthesis and characterization of proton conductive membranes // Збірник тез доповідей. I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, 27-29. 03. 2018, Вінниця, С. 331.

27. Zhyhailo M., Demchyna O., **Rymsha Kh.**, Yevchuk I. The development of proton conductive hybrid organic-inorganic membranes // Proceedings of IX International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-9), 14-18. 05. 2018, Lviv, P. 382-385.

28. Zhyhailo M.M., **Rymsha Kh.V.**, Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I. Organic-inorganic proton conductive nanocomposites // Abstract Book. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018), 27-30. 08. 2018, Kyiv, P. 248.

29. Demchyna O.I., Zhyhailo M.M., **Rymsha Kh.V.**, Yevchuk I.Yu. Polyacrylic-silica proton conductive membranes for fuel cell application // Збірник наукових праць. XVII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2019”, 2-5. 06. 2019, Львів, С. 350.

30. Zhyhailo M.M., **Rymsha Kh.V.**, Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., Kochubei V.V. UV curable cross-linked polymer and polymer-inorganic materials for fuel cell application //

Збірник тез доповідей. 2-га Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія – 2”, 24-28. 06. 2019, Львів, С. 74-75.

31. Zhyhailo M.M., Kochubey V.V., Yevchuk I.Yu., Demchyna O.I., **Rymsha Kh.V.** Synthesis of polyacrylate - silica membranes for fuel cells// Збірник тез доповідей. II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”, 06-08. 11. 2019, Львів, С. 53.

32. Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., **Rymsha Kh.V.**, Zhuravetska I.M. Poly(acrylate)/silica membranes for fuel cells // Збірник тез доповідей. III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (ХПС-2020), 25-27. 03. 2020, Вінниця, С. 166.

АНОТАЦІЯ

Римша Х.В. Синтез і властивості органо-неорганічних протонопровідних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів; Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, м. Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробленню нових полімерних та гібридних матеріалів із протонопровідними властивостями для використання у паливних елементах. Синтезовано амфіфільні полімерні та поліакрилат-кремнеземні матеріали різного складу на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) та полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилату калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату). Встановлено вплив співвідношення гідروفільно/гідрофобних мономерних ланок, вмісту неорганічного компонента, природи сульфовмісного мономера на внутрішню морфологію отриманих матеріалів та їхні властивості: термічну стійкість, водопоглинання, поглинання метанолу, вільну поверхневу енергію, протонну провідність.

Протонна провідність мембран на основі полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію- ко-етиленглікольдиметилакрилату) з додаванням 1-7 мас. % золь-гель системи досягає значення $1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см. Обчислено енергію активації протонного переносу, яка складає 0,12-0,14 еВ. За моделлю Райса-Рота оцінено транспортні параметри мембран; за рівнянням Нернста-Ейнштейна розраховано коефіцієнти дифузії протонів.

Запропоновані матеріали володіють потенціалом для застосування як протонопровідні мембрани у технології паливних елементів.

Ключові слова: органо-неорганічний матеріал, протонопровідна мембрана, паливний елемент, золь-гель процес, фотоініційована полімеризація, полімеризація *in situ*, зшита структура, тетраетоксисилан, акрилонітрил, акрилова кислота, акриламід, калієва сіль 3-сульфопропілакрилату, *N,N'*-метиленбісакриламід, етиленглікольдиметакрилат

АННОТАЦИЯ

Римша Х.В. Синтез и свойства органо-неорганических протонпроводящих материалов. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Львов; Национальный университет “Львовская политехника” МОН Украины, г. Львов, 2021.

Диссертационная работа посвящена разработке новых полимерных и гибридных материалов с протонпроводящими свойствами для использования в топливных элементах. Синтезированы амфифильные полиакрилатные и полиакрилат-кремнеземные материалы на основе поли(акрилонитрил-ко-акриламид-ко-3-сульфопропил акрилат калия) и поли(акрилонитрил-ко-акрилово кислота-ко-3-сульфопропилакрилат калия-ко-этиленгликольдиметилакрилат). Установлено влияние соотношения гидрофильно/гидрофобных мономерных звеньев, содержания неорганического компонента, природы сульфосодержащего мономера на внутреннюю морфологию полученных материалов и их свойства: термическую стойкость, водопоглощение, набухание в метаноле, свободную поверхностную энергию, протонную проводимость.

Протонная проводимость мембран на основе поли(акрилонитрил-ко-акрилово кислота-ко-3-сульфопропилакрилат калия-ко-этиленгликольдиметилакрилат) с добавлением 1-7 масс. % золь-гель системы достигает значения $1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см. Энергия активации протонного переноса составляет 0,12-0,14 эВ. С использованием модели Райса-Рота оценены транспортные параметры мембран; по уравнению Нернста-Эйнштейна рассчитаны коэффициенты диффузии протонов.

Предложенные материалы обладают потенциалом для применения их как протонпроводящие мембраны в технологии топливных элементов.

Ключевые слова: органо-неорганический материал, протонпроводящая мембрана, топливный элемент, импедансная спектроскопия, золь-гель процесс, фотоиницированная полимеризация, полимеризация *in situ*, сшитая структура, тетраэтоксисилан, акрилонитрил, акриловая кислота, акриламид, калиевая соль 3-сульфопропилакрилата, *N,N'*-метиленбисакриламид, этиленгликольдиметакрилат

ABSTRACT

Rymsha Kh.V. Synthesis and properties of organic-inorganic proton conductive materials. – Qualification scientific work as the manuscript.

The thesis for a Candidate of Sciences in Chemistry degree (PhD), specialty 02.00.06 – Chemistry of Macromolecular Compounds. – Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of L.M. Lytvynenko Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv; Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of new polymer and hybrid organic-inorganic materials with proton conductive properties, promising for in solid-state fuel cells. A synthesis strategy was proposed as follows: a polymer matrix of the composite

was formed by UV-initiated copolymerization of acrylic monomers, and a silica network of the organic-inorganic materials was formed *in situ* due to simultaneous sol-gel process of the precursor – tetraethoxysilane. The spatially cross-linked hybrid structure of nanocomposites was formed both due to the presence of a cross-linker and by hydrogen bonding between polymer functional groups and the products of the sol-gel precursor transformation.

The effect of the ratio of hydrophilic/hydrophobic monomers in polymer matrix (based on acrylonitrile, acrylamide and 3-propylacrylate potassium salt) as well as the influence of inorganic component content on the morphology and properties of the obtained organic-inorganic materials were investigated. Proton conductivity, thermal stability, water uptake, methanol swelling, free surface energy of the synthesized membranes studied.

The formation and properties of organic-inorganic membranes with different acrylic sulfomonomers in polymer matrix: styrenesulfonic acid sodium salt and acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid were studied.

A new composition of organic-inorganic membranes was proposed: amphiphilic polymer matrix was synthesized from monomers: acrylic acid, acrylonitrile, 3-sulfopropylacrylate potassium salt, ethylene glycol dimethylacrylate; the content of the added sol-gel system was 1 – 7 mass %. SEM images showed homogeneity of the structure. The proton conductivity of membranes was studied depending on their composition at temperatures 20 - 60°C and reaching the values up to $1,12 \cdot 10^{-2}$ Sm/cm. The proton transfer activation energy, calculated from the temperature dependence of proton conductivity using the Arrhenius equation, was found to be 0,12-0,14 eV. According to the Rice and Roth model the transport parameters of the membranes (the number of mobile ions, the mobility of ions) were determined. Ion diffusion coefficients for the membranes were calculated using the Nernst-Einstein equation. The results of DMA analysis allow to conclude that the increase of silica content leads to the decrease of packing density and the increase of structural heterogeneity in synthesized polyacrylate/silica membranes. The stability of the membranes during operation in fuel cell was evaluated for its oxidation resistance in the Fenton reagent.

Thus, the proposed method of synthesis and the developed composition of polymer and hybrid organic-inorganic membranes made it possible to ensure a high level of their proton conductivity and other characteristics necessary for operation in fuel cells. Therefore, the synthesized materials have the potential for the application as proton conductive membranes in these devices.

Keywords: organic-inorganic material, proton conductive membrane, fuel cell, impedance spectroscopy, sol-gel process, photoinitiated polymerization, polymerization *in situ*, cross-linked structure, tetraethoxysilane, acrylonitrile, acrylic acid, acrylamide, 3-sulfopropylacrylate potassium salt, *N,N'*-methylenebisacrylamide, ethylene glycol dimethacrylate