

УДК 544.7; 546.28

*Ірина ЄВЧУК, Оксана ДЕМЧИНА, Вікторія КОЧУБЕЙ<sup>1</sup>, Ганна РОМАНЮК<sup>1</sup>,  
Зеновія КОВАЛЬ<sup>1</sup>, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ*

## **НАНОКОМПОЗИТНІ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ**

*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: jevchuk@mail.ru*

<sup>1</sup>*Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна  
e-mail: groman@polynet.lviv.ua*

*Синтезовано органо-неорганічні матеріали на основі тетраетоксисилану (ТЕОС) при проведенні золь-гель процесу в полімерній матриці полівініліденфториду, а також методом фотоініційованої полімеризації диакрилатної композиції в присутності золь-гель системи. Визначено кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації диакрилатної композиції залежно від часу гелеутворення в золь-гель системах, від складу полімеризаційних систем і від кількості каталізатора золь-гель процесу. Методом імпедансної спектроскопії визначено протонну провідність одержаних композитів.*

*Ключові слова: органо-неорганічний нанокompозит, золь-гель технологія, тетраетоксисилан, полівініліденфторид, фотоініційована полімеризація, імпедансна спектроскопія.*

### **1. Вступ**

Сучасний розвиток світових технологій потребує створення нових недорогих матеріалів з необхідним комплексом експлуатаційних властивостей. Зокрема, значні зусилля дослідників зосереджені на проблемі одержання матеріалів, які володіють протонною провідністю. Такі матеріали застосовують як полімерні електроліти та протонопровідні мембрани в паливних елементах, газових сенсорах, сонячних елементах [1, 2].

Найрозповсюдженіші серед протонопровідних полімерів – полімери, які містять у своєму складі сульфогрупи. Протонна провідність у них відбувається завдяки дисоціації сульфогруп у присутності води з подальшим перенесенням гідратованих форм протона. Одержують такі матеріали прямим сульфурванням полімерів сульфогрупами або полімеризацією сульфованих мономерів. У першому способі одержання протонопровідних полімерів сульфогрупи розташовуються переважно

на поверхні, тому важко досягнути однорідної структури матеріалу; недоліком сульфонування розчинів полімерів є можлива деструктивна дія сульфуючих агентів. У другому способі полімеризація сульфонованих мономерів приводить до одержання полімерів з високим водопоглинанням, що погіршує механічні властивості матеріалу. Подальше зшивання таких полімерів є дорогим процесом.

Ще одним способом одержання полімерів із сульфогрупами є співконденсація полімерів із сульфосполуками. У роботі [3] показана можливість отримання плівкових сульфокислотних матеріалів на основі продуктів сумісної конденсації аліфатичних поліамідів, *n* – фенолсульфокислоти і формальдегіду в середовищі органічного розчинника. Автори [4] пропонують одержувати плівковий матеріал з розчину полівініліденфториду та продуктів співконденсації *n* – фенолсульфокислоти і формальдегіду. У [5] пропонують метод формування протонопровідних мембран шляхом хімічного зшивання полівінілового спирту глутаровим альдегідом з додаванням полістиренсульфонової кислоти. Однак ці матеріали не забезпечують достатнього рівня протонної провідності.

Комерційно найуспішніші перфторовані електролітні мембрани Nafion (Du Pont, США), які є гребенеподібними полімерами з фторвуглеводневим основним ланцюгом і короткими боковими ланцюгами, що містять сульфогрупи [6]. Вони відзначаються високою йонною провідністю, що може досягати  $10^{-2}$  См/см. Проте широке використання їх у паливних елементах стримується високою вартістю та можливістю експлуатації у вузькому інтервалі температур (333–363К). Крім того, їхнє виробництво є токсичним.

Недоліки перелічених методів одержання полімерних йонопровідних матеріалів зумовлюють необхідність пошуку альтернативних способів розв'язання цієї проблеми. Видається перспективним підхід, який пов'язаний із застосуванням композитних матеріалів, які можна одержувати введенням в матеріал мембрани нанодисперсних неорганічних наповнювачів. У [7] до складу тріазолвмісних протонопровідних мембран додавали наночастинки оксиду титану (IV). Автори [8] підвищували провідність сульфонованого поліарилефіркетону введенням нанодисперсної присадки кислого фосфату цирконію. У [9] запропоновано вводити в матеріал мембрани неорганічні фосфосилікати, а в [10] – функціоналізовані сульфогрупами наночастинки оксиду кремнію.

Великий потенціал для створення композитних мембран має золь-гель технологія, яка дає змогу одержувати неорганічні та органо-неорганічні дво- і багатокомпонентні композити. За цією технологією прекурсори – алкоксисилани кремнію, титану та інші – піддають гідролізу, подальша конденсація продуктів гідролізу веде до утворення гелю, який за відповідної термообробки переходить у ксерогель. У праці [11] на основі тетраетоксисилану й ортофосфорної кислоти одержали силікофосфатні ксерогелі, з яких при тиску  $5000 \text{ кг/см}^2$  були спресовані електролітні мембрани з високою протонною провідністю ( $10^{-3} - 10^{-2}$  См/см). Втім, ці мембрани мають низьку механічну міцність.

Ми вважаємо, що доцільно проводити золь-гель перетворення в середовищі розчинного органічного полімеру або в мономері при одночасній полімеризації. Цими методами можна одержувати гібридні органо-неорганічні матеріали, які мають високу протонну провідність і механічну міцність.

## 2. Експериментальна частина

Для досліджень використовували: тетраетоксисилан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ЗАТ “ЕКОС-1”, Росія, ТУ 2637-059-444493179-04), етанол (х.ч.), ортофосфорну кислоту (х.ч.), полівініліденфторид (ПВДФ)  $M_w$  175000 (Aldrich).

Полімеризаційна композиція “Дискофот-1” була складу (% мас.): тетраметиленадіакрилат (ТМДА) – 62; епоксидний олігомер – 32; монофункційний вініловий мономер N-вінілпіролідон – 5, фотоініціатор 2,2-диметокси-2-фенілацетонфенон – 1. Такий склад композиції забезпечував незначну усадку при твердненні.

Органо-неорганічні композити синтезували так: попередньо готували розчин ПВДФ у диметилформаміді (10 % ваг.). Золь-гель системи  $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$  додавали до розчину ПВДФ для одержання сумішей із різним ваговим співвідношенням ПВДФ:ТЕОС. Одержані суміші перемішували на магнітній мішалці протягом 2 год при температурі  $40^\circ\text{C}$  і залишали для формування плівок.

Другий метод синтезу органо-неорганічних композитів фотоініційована полімеризація діакрилатної композиції “Дискофот-1” у присутності золь-гель системи  $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ .

Кінетику фотоініційованої полімеризації досліджуваних систем вивчали методом лазерної інтерферометрії. Фотозатвердження композиції проводили в тонкому шарі під покрівельним склом при дії УФ опромінення ртутно-кварцевої лампи ДРТ-400. Інтенсивність опромінення становила  $14 \text{ Вт/м}^2$ . Зміну інтенсивності інтерференційної картини під час контракції композиції, яка полімеризується, реєстрували послідовно в часі фотоприймачем і записували на діаграмній стрічці потенціометром у вигляді інтерферограми. Відносний інтегральний ступінь перетворення мономера або конверсію  $P$  обчислювали як

$$P = H_t / H_0, \quad (1)$$

де  $H_t$  – контракція шару в момент часу  $t$ ;  $H_0$  – гранично досяжна контракція, визначена за кількістю піків на інтерферограмі.

Термогравіметричний і диференційно-термічний аналіз зразків синтезованого композита проводили на дериватографі Derivatograph Q-1500D (Paulik-Paulik-Erdey) у динамічних умовах в температурному діапазоні  $20 - 400^\circ\text{C}$ . Нагрівали зразки масою 200 мг в атмосфері повітря зі швидкістю  $5^\circ\text{C/хв}$ .

Протонну провідність зразків визначали аналізом кривих Найквіста, які знімали на імпедансному спектрометрі “AUTOLAB” (Ecochem, Голландія) з програмним забезпеченням FRA в інтервалі частот  $10 - 10^5$  Гц. Досліджувані зразки товщиною  $\sim 1$  мм затискали між двома платиновими електродами діаметром 1 см. За величину протонної провідності приймали значення  $1/R_F$ ;  $R_F$  – відсічка на осі дійсного опору [2]. Питому протонну провідність обчислювали за формулою

$$\sigma = l / RS, \quad (2)$$

де  $R$  – опір зразка, Ом;  $l$  – товщина зразка, см;  $S$  – площа електродів,  $\text{см}^2$ .

## 3. Результати та обговорення

У мембранних паливних елементах бажано підвищувати робочу температуру до  $120-130^\circ\text{C}$  і вище для забезпечення ефективної десорбції наявного у водневому паливі оксиду вуглецю, який отрує платиновий каталізатор. Тому інтенсивно

вивчають можливість застосування термостійких полімерів для виготовлення протонопровідних мембран. Ми вибрали полівініліденфторид, який характеризується високою термічною та хемічною стійкістю.

Синтез органо-неорганічного композита провели з застосуванням золь-гель технології. Формування неорганічної структури відбувалося *in situ* у полімерній матриці ПВДФ. Для цього в розчин ПВДФ у диметилформаміді вводили золь-гель систему – водно-спиртовий розчин ТЕОС (ТЕОС:С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН:Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>:Н<sub>2</sub>О = 2,2:7,24:0,2:0,36 об. ч.). Внаслідок гідролізу ТЕОС утворювався золь полісилоксанових частинок у полімерній матриці. Каталізатором гідролізу ТЕОС слугувала ортофосфорна кислота. Структурування золю за температури 40°С приводило до формування плівок органо-неорганічного композита.

Для виявлення можливого робочого температурного режиму отриманого матеріалу проводили його термогравіметричний і диференційно-термічний аналіз (рис. 1). Втрату маси зразка в області температур 20–150°С, яка супроводжується появою на кривій ДТА ендотермічного ефекту, можна пов'язати з виділенням залишків розчинника – диметилформаміду. Наступний ендотермічний ефект, який простежується на кривій ДТА в області температур 135 – 185°С, з максимумом при температурі 150°С зумовлений процесом плавлення полівініліденфториду. Інтенсивну втрату маси зразків при температурах вищих 385°С можна пов'язати з глибокою термоокисною деструкцією полімеру. Отже, цей композиційний матеріал може працювати при температурах до 135°С, що важливо у випадку використання матеріалу як протонопровідної мембрани.

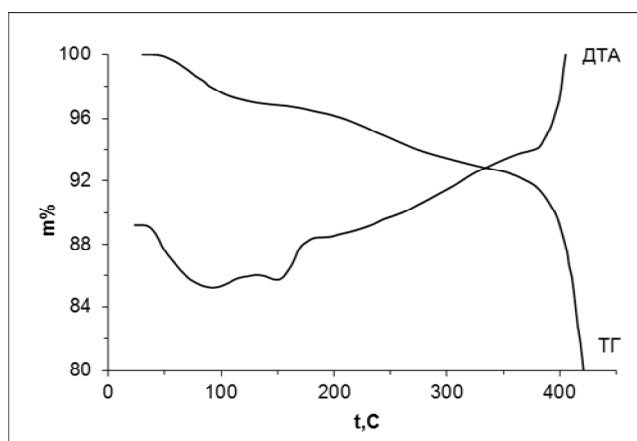
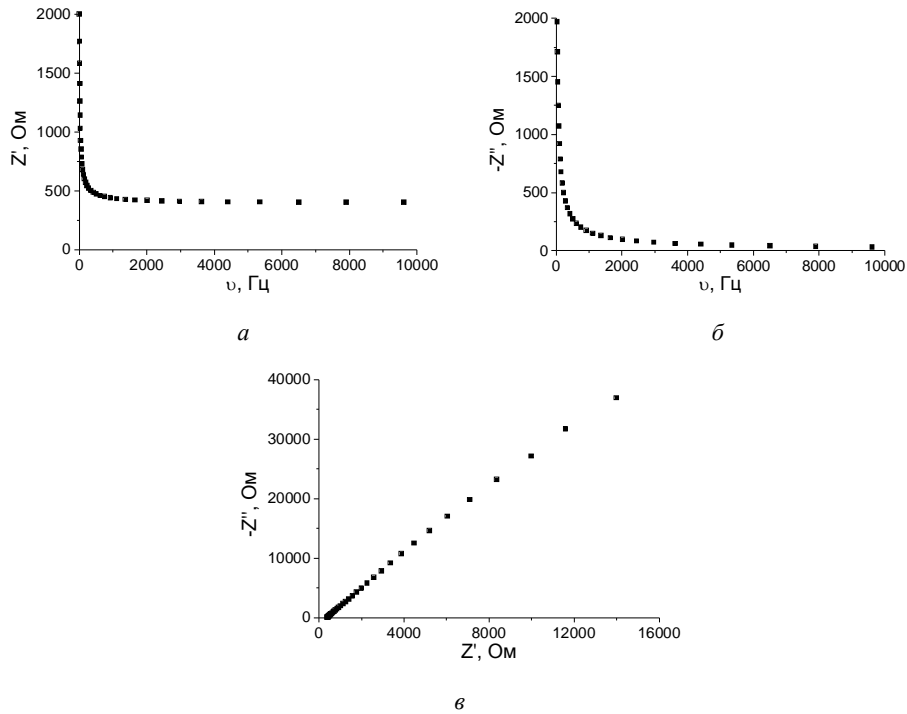


Рис. 1. Дериватографічні криві зразка ПВДФ:ТЕОС = 30:70 (% ваг.).

Протонну провідність полімерних нанокompозитних плівок визначали вимірюванням електричного імпедансу. Активна (дійсна) та реактивна (уявна) складові вектора імпедансу дозволяють визначати провідні характеристики матеріалу. На рис. 2 зображено залежність дійсної та уявної складових імпедансу від частоти струму та крива Найквіста комірки Pt – зразок – Pt для зразка ПВДФ:ТЕОС = 30:70 (% ваг.) в інтервалі частот 10 – 10<sup>5</sup> Гц. Протонна провідність досліджуваних зразків має значення порядку 10<sup>-4</sup> См/см.



**Рис. 2.** Залежність дійсної (а) та уявної (б) складової імпедансу від частоти струму та крива Найквіста (в) для зразків ПВДФ:ТЕОС = 30:70 (% ваг.).

Протонна провідність у цих композитах забезпечується неорганічною складовою, утвореною завдяки золь-гель процесу. Згідно з уявленнями Гротгуса передача протонів відбувається у вологому середовищі вздовж каналів завдяки безперервному обміну  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ . Інший механізм допускає, що протони передаються двома способами: через дифузійний транспорт іонів гідроксонію і через обертання протонвмісних угруповань [12]. Очевидно, такими групами є силанольні та Р-ОН групи.

Другий спосіб синтезу полімер-кремнеземних плівок – фотоініційована полімеризація діакрилатної полімеризаційної композиції (ПК) у присутності золь-гель системи (ЗГС). Кінетику полімеризації досліджували залежно від часу гелеутворення, від вмісту в золь-гель системі каталізатора – ортофосфорної кислоти - та від складу системи. Одержані результати зображено на рис. 3–5 і в табл. 1–3.

Як видно з рисунків, кінетичні криві полімеризації в присутності золь-гель системи мають характерний S-подібний вигляд, проте процес фотоініційованої полімеризації діакрилатної композиції зі збільшенням вмісту золь-гель системи сповільнюється порівняно з початковою полімеризаційною композицією. Максимальна швидкість  $w_{\text{max}}$  полімеризації при вмісті золь-гель системи 70 % об. зменшується у вдвіч порівняно з  $w_{\text{max}}$  початкової композиції, а час досягнення максимальної швидкості збільшується в 2 рази. Це можна пояснити тим, що неорганічна

складова створює стеричні обмеження для процесу полімеризації диакрилатного мономера. Додаткова просторова сітка з наночастинок кремнеземної фази, яка утворюється внаслідок золь-гель процесу, призводить до загибелі макрорадикалів і, відповідно, до сповільнення процесу полімеризації.

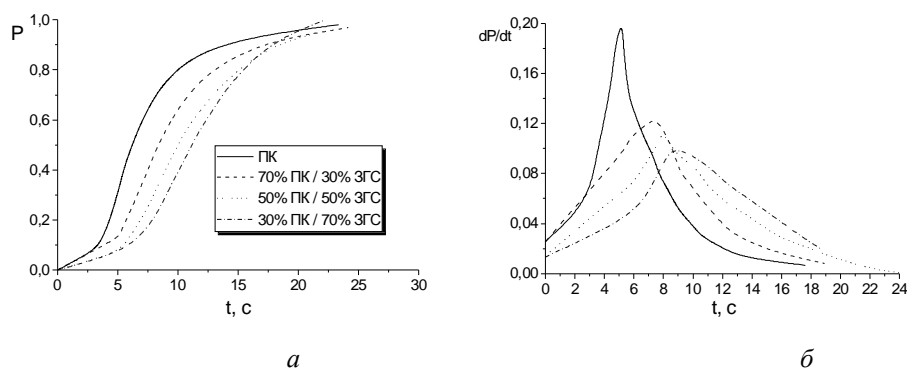


Рис. 3. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи ПК :ЗГС залежно від її складу.

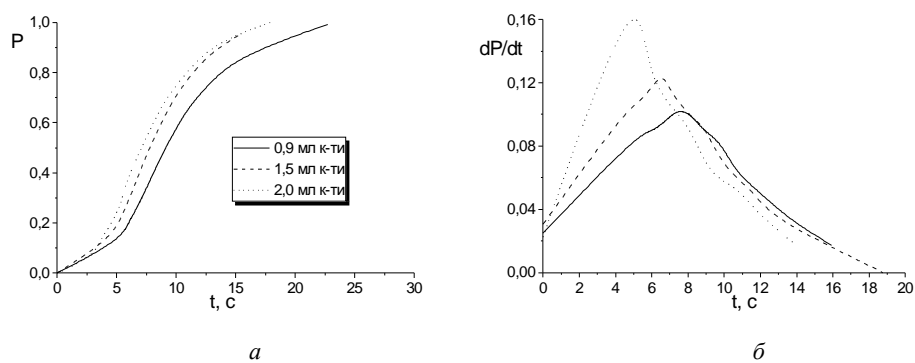


Рис. 4. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи ПК : ЗГС = 50:50 (% об.) залежно від вмісту каталізатора.

При додаванні до полімеризаційної композиції золь-гель системи з більшим часом гелеутворення також спостерігаємо зменшення максимальної швидкості процесу, що можна пояснити цими ж самими причинами.

Якщо варіюється вміст ортофосфорної кислоти в золь-гель системі від 9 до 20 % об., то максимальна швидкість полімеризації збільшується майже вдвічі. Очевидно, змінюється характер агрегації неорганічної фази. При великому вмісті ката-

лізатора процес гідролізу ТЕОС відбувається з великою швидкістю, тому можна допустити, що у цьому разі наночастинки кремнеземної фази вбудовуються в сітку полімеру, не утворюючи агрегатів, які могли б бути “пасткою” для макрорадикалів.

Таблиця 1

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації системи ПК:ЗГС залежно від її складу

Номер за пор.	ПК : ЗГС, % об.	Час досягн. $w_{\max}$ , t, с	Конверсія при $w_{\max}$ , Р	Макс. швидкість $w_{\max}$ , с <sup>-1</sup>
1	100 : 0	5,2	0,34	0,203
2	70 : 30	7,3	0,38	0,124
3	50 : 50	9,1	0,41	0,108
4	30 : 70	10,4	0,43	0,102

Таблиця 2

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації системи ПК : ЗГС залежно від вмісту каталізатора

Номер за пор.	ПК : ЗГС, % об.	Вміст $H_3PO_4$ в ЗГС, % об.	Час досягн. $w_{\max}$ , t, с	Конверсія при $w_{\max}$ , Р	Макс. швидкість $w_{\max}$ , с <sup>-1</sup>
1	50:50	9	7,4	0,33	0,10
2	50:50	15	6,6	0,37	0,13
3	50:50	20	5,4	0,29	0,19

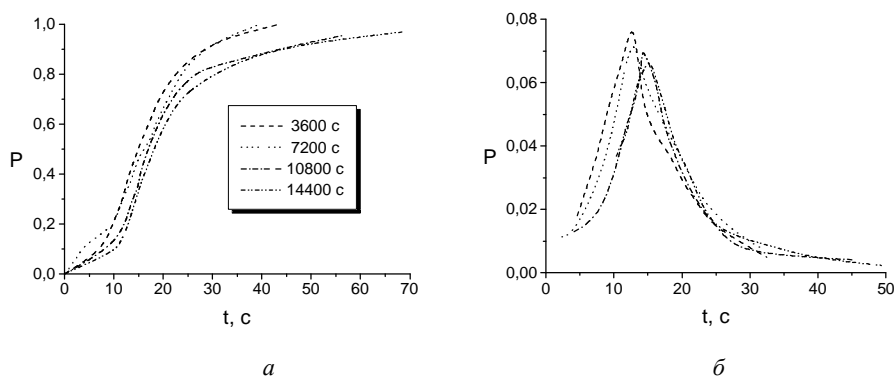


Рис. 5. Інтегральні та диференційні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи ПК : ЗГС (9 % об.  $H_3PO_4$ ) = 50:50 (% об.) залежно від часу гелеутворення.

Таблиця 3

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації системи ПК : ЗГС  
(9 % об.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) залежно від часу гелеутворення

Номер за пор.	ПК : ЗГС, % об.	Час гелеутворення, с	Час досягн., $w_{\text{max}}$ , t, с	Конверсія при $w_{\text{max}}$ , Р	Макс. швидкість, $w_{\text{max}}$ , с <sup>-1</sup>
1	50:50	3600	12,90	0,39	0,082
2	50:50	7200	13,10	0,35	0,075
3	50:50	10800	14,85	0,34	0,071
4	50:50	14400	15,08	0,33	0,067

Протонна провідність одержаних даних методом композитів, оцінена методом імпедансної спектроскопії в інтервалі частот  $10 - 10^5$  Гц, становила  $10^{-6}$  См/см. Це значення протонної провідності є на два порядки нижчим, від значень протонної провідності наноккомпозитів на основі ПВДФ.

#### 4. Висновки

Полімер-кремнеземні наноккомпозити були синтезовані двома методами: формуванням кремнеземної фази завдяки золь-гель процесу *in situ* в полімерній матриці ПВДФ і під час фотоініційованої полімеризації композиції на основі диакрилатного мономера ТМДА. Одержані першим способом органо-неорганічні матеріали мають протонну провідність  $10^{-4}$  См/см і можуть бути використані при температурах до  $135^\circ\text{C}$ . У композитів, синтезованих другим способом, достатньої протонної провідності не виявлено – їхня протонна провідність на два порядки нижча.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Мальцева Т.В. Неорганические протонпроводящие наноматериалы: перспективы применения в мембранных топливных элементах // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 875–894.
2. Добровольський Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С. та ін. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // “Альтернативная энергетика и экология”. – 2004. – № 12(20). – С. 36–41.
3. Кобельчук Ю.М., Черваков О.В., Герасименко К.О. та ін. Синтез сульфонованих поліамідів та плівкових матеріалів на їх основі // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – С. 78–83.
4. Chu P.-J., Wu C.-S., Chen J.-Y. PVDF-HFP/P-Sulfonate-phenoline DMFC membrane by in situ synthesis // Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar: Book abstract. – Miami Beach, Florida. – 2003. – № 3–7. – P. 474–477.
5. Стадний І.А., Коновалова В.В., Євдокименко В.О. та ін. Протонопровідні мембрани на основі полівінілового спирту та полістиренсульфонової кислоти // Магістеріум. Хімічні науки. – 2008. – Вип. 33. – С. 3–8.
6. Shi Z., Holdcroft S. Synthesis of Block Copolymers Possessing Fluoropolymer and Non-Fluoropolymer Segments by Radical Polymerization // Macromolecules. – 2004. – Vol. 37, № 6. – P. 2084–2089.



7. Данилів О.І., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф. Розробка методу формування тріазолвмісних протонопровідних мембран // Наукові записки. Т. 92, Хімічні науки і технології. НУ "Києво-Могилянська академія". Київ: "Пульсари". – 2009. – С. 12–18.
8. Фоменков А.І., Пінус І.Ю., Перегудов А.С. та ін. Протонная проводимость полиариленаэфиркетонів с разной степенью сульфирования и ее повышение введением нанодисперсного кислото фосфата циркония // Высокомол. соед. Сер. Б. – 2007. – Т. 49, № 7. – С. 1299–1305.
9. Yonggang Jin, Joao C., Diniz da Costa et al. Proton conductive composite membrane of phosphosilicate and polyvinyl alcohol // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 178. – P. 937–942.
10. Martinelli A., Matic A., Jacobsson P. et al. Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P.2431–2435.
11. Шилов В.В., Шилова О.А., Сфімова Л.Н. та ін. Перспективные материалы. – № 3. – С. 31–37.
12. Комаров П.В., Веселов І.Н., Халатур П.Г. Наномасштабная морфология в иономерных мембранах на основе сульфированных ароматических полиэфирэфиркетонів: мезоскопическое моделирование // Высокомол. соед. Сер. А. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 279–297.

#### SUMMARY

Iryna YEVCCHUK, Oksana DEMCHYNA, Viktoriya KOCHUBEY<sup>1</sup>, Hanna ROMANIUK<sup>1</sup>,  
Zenoviya KOVAL<sup>1</sup>, Yuriy MEDVEDEVSKIKH

#### NANOCOMPOSITE POLYMER-INORGANIC MATERIALS ON THE BASIS OF TETRAETHOXYSILANE

*Department of Physico-Chemistry of Combustible Minerals,  
L.M. Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry and Coal Chemistry  
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine  
e-mail: jevchuk@mail.ru*

<sup>1</sup>*Lviv Polytechnic National University,  
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine  
e-mail: groman@polynet.lviv.ua*

A paper is concerned with a consideration of preparing of tetraethoxysilane based organic-inorganic composites using sol-gel method. Two approaches are used: synthesis of organic-inorganic materials via sol-gel process in polymeric matrix of poly(vinylidene fluoride) and during photoinitiated polymerization of diacrylate polymerizing composition in the presence of sol-gel system. Kinetic parameters of the process of photoinitiated polymerization of diacrylate composition were determined depending on gelation time, composition of polymerizing system and on the concentration of sol-gel process catalyst as well. Complex thermogravimetric and differential-thermal analysis of polymer-inorganic material was carried out to define its thermal characteristics. Proton conductivity of obtained materials was evaluated by impedance spectrometry.

Keywords: organic-inorganic nanocomposite, sol-gel processing, tetraethoxysilane, poly(vinylidene fluoride), photoinitiated polymerization, impedance spectrometry.