

В. В. Коновалова, Ю. М. Самченко, І. А. Стадній, Г. А. Побігай,
Т. П. Полторацька, В. О. Покровський, А. Ф. Бурбан,
З. Р. Ульберг

Поліелектролітні гідрогелеві мембрани на основі вінілових мономерів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Л. Ф. Суходубом)

Гідрогелеві сульфовмісні мембрани отримано шляхом радикальної співполімеризації сульфопропілакрилату калію та стиренсульфонату натрію, з акриламідом й акрилонітрилом. Проведено дослідження мембран методами термогравіметрії, мас-спекроскопії та ІЧ спектроскопії. Отримані зразки характеризуються термостабільністю до температур 70–90 °С. Значення повної обмінної ємності та коефіцієнта набрякання дають підстави вважати їх перспективними для використання як електролітних або протонопровідних мембран.

Гідрогелі є матеріалами, що складаються з тривимірного макромолекулярного каркасу та води, яка сорбується гідрофільними функціональними групами. На макроскопічному рівні гелі — це тверді матеріали, що мають велику кількість нанопор, заповнених рідиною. Така нанопориста структура зумовлює створення провідних каналів для направленого руху іонів.

Отримання електролітних гідрогелевих мембран в основному базується на включенні сильної кислоти — сульфатної або фосфатної — до складу полімерної матриці [1–3]. Такі гелі проявляють іонопровідні або іонообмінні властивості, їх можна застосувати в таких електрохімічних приладах, як паливні елементи, сенсори, електрохімічні пристрої відображення тощо [4, 5].

Характеристики електроліту безпосередньо залежать від структури та морфології гідрогелевої матриці. Так, додавання високополярних органічних або неорганічних кислот істотно знижує кристалічність та еластичність поліакриламідних гелів [6], оскільки молекули сильної кислоти викликають руйнування водневих зв'язків між самоасоційованими амідними групами та між амідними групами і молекулами води.

Авторами даного повідомлення було отримано електролітні гідрогелеві мембрани за рахунок співполімеризації акриламіду з акрилонітрилом та сульфовмісними мономерами різної природи та досліджено їх властивості.

Матеріали та методи досліджень. Гідрогелі, що містять сульфопропілакрилат калію (СУ) та стиренсульфонат натрію (СС), отримували шляхом їх радикальної співполімеризації з акриламідом (АА) та акрилонітрилом (АН) у водному середовищі при кімнатній температурі. Зшивання здійснювали з використанням N,N' -метилен-біс-акриламіду в присутності ініціуювальної окисно-відновної системи персульфат калію — метабісульфіт натрію. Масовий вміст СУ в полімерній матриці змінювали в діапазоні від 0 до 25%, вміст СС — від 0 до 14%, що було обмежено граничною розчинністю сульфовмісних мономерів у досліджуваній композиції.

ІЧ-спектри мембран реєстрували на спектрометрі TENSOR 37, BRUKER методом багаторазового порушеного повного відбиття.

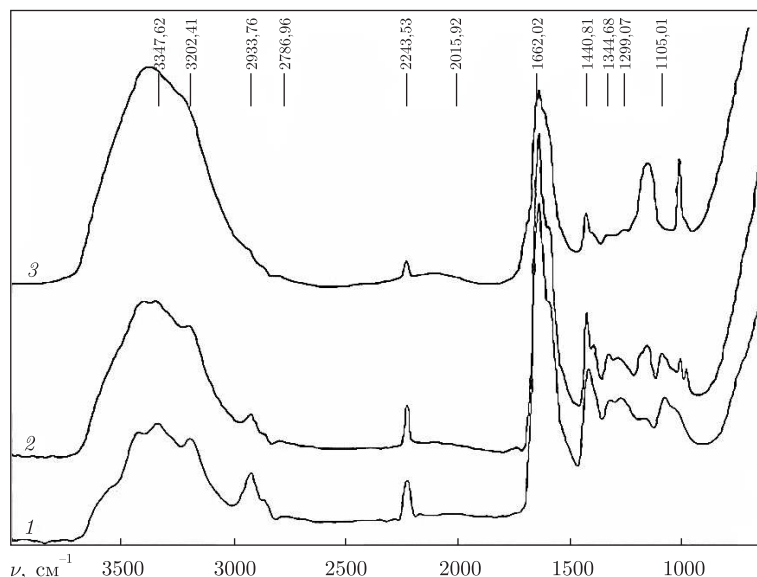


Рис. 1. ІЧ-спектри співполімерних гідрогелів. Спектр гідрогелю АА-АН (1), АА-АН-СУ (2); АА-АН-S (3)

Динамічний термогравіметричний аналіз (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500D для зразків масою 50 мг при швидкості нагрівання 10 °С/хв у середовищі повітря в інтервалі температур від 20 до 900 °С при одночасному виділенні газоподібних продуктів деструкції. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали на підставі диференційних кривих втрати маси.

Мас-спектрометрію гідрогелів проводили в інтервалі температур від 30 до 800 °С та діапазоні молекулярно-масових чисел від 10 до 200 Da. Гідрогелеві зразки розміщали в кварцово-молібденовій кюветі та попередньо відкачували до тиску $5 \cdot 10^{-1}$ Па, після чого кювету підключали до системи напуску мас-спектрометра МІ 1201. Швидкість нагрівання 10 °С/хв.

Для визначення повної об'ємної ємності (ПОЄ) мембран їх витримували у 2Н розчині NaCl протягом 1 доби для повного переведення сульфогруп з протонної в натрієву форму. Після цього іони H^+ , що перейшли в розчин, відтитрували 0,01 Н розчином NaOH. Перед вимірюванням мембрани витримували в 0,1 моль/л соляній кислоті для переведення сульфогрупи в Н-форму, після чого відмивали в дистильованій воді.

Ступінь водопоглинання мембрани визначали за зміною маси вологої та сухої мембрани:

$$\alpha = \frac{m_M - m_C}{m_C} \cdot 100\%.$$

Результати та їх обговорення. *ІЧ спектроскопія.* Як видно зі ІЧ-спектрів синтезованих співполімерних гідрогелів, наведених на рис. 1, найбільш інтенсивні та широкі смуги поглинання знаходяться в інтервалі від 4000 до 1500 cm^{-1} . Так, максимуми 3426, 3346 cm^{-1} відповідають незв'язаним аміногрупам, а пік 3200 cm^{-1} — аміногрупам, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків. Смуга поглинань при 2243 cm^{-1} характеризує нітрильну групу. Карбонільна група характеризується самим інтенсивним максимумом $\nu(CO) = 1662$ cm^{-1} та плечем 1618 cm^{-1} . Деформаційні коливання $\delta(XH)$, де X = N, O, спостерігаються при 1400 cm^{-1} . Скелетні коливання C—C займають інтервал від 1400 до 1200 cm^{-1} .

При введенні в гідрогелі сульфогруп (криві 2, 3) значно зростає інтенсивність піка при 3380 см^{-1} , що свідчить про перерозподіл водневих зв'язків у гідрогелі та збільшенні його гідрофільності при введенні в нього сульфат-іона. Також у спектрах 2, 3 наявні нові смуги поглинання з максимумами при 1180 і 1040 см^{-1} , які є характерними для асиметричних і симетричних коливань $\nu(\text{SO})$ відповідно.

Термальний аналіз. Для визначення термостійкості та схильності до втрати води при нагріванні було проведено ТГА отриманих мембран.

Як видно з даних ТГА, наведених у табл. 1, зшиті мембрани на основі АА та АН мають п'ять основних стадій втрати маси. Перший температурний інтервал від 30 до $120\text{ }^\circ\text{C}$ з максимальною швидкістю розкладу при $90\text{ }^\circ\text{C}$ відповідає випаровуванню об'ємної води. Аналіз цього інтервалу показує, що найбільшою втратою маси характеризуються мембрани, що містять СУ, оскільки саме вони містять високу концентрацію гідрофільних сульфогруп та здатні утримувати найбільшу кількість об'ємної води.

Найбільш цікавим є інтервал температур від 120 до $195\text{ }^\circ\text{C}$. Втрата маси на цій стадії пов'язана з випаровуванням зв'язаної води, що має значний вплив на іонопровідні характеристики мембран. У цьому інтервалі спостерігається різний за формою пік стадії втрати маси з максимальною швидкістю розкладу при $175\text{ }^\circ\text{C}$. Наявність сульфогруп у полімерній матриці значно збільшує кількість зв'язаної води в гідрогелі. Втрата маси на стадії від 120 до $195\text{ }^\circ\text{C}$ досягає $6,9\%$ для мембран, що містять сульфогрупу і лише $2,9\%$ для нессульфовмісних мембран. Незначне термовиділення в указаному інтервалі свідчить також про відсутність термодеструкції та про здатність гідрогелевих мембран витримувати без істотної зміни властивостей парову стерилізацію. ДТГ криві для мембран, що містять СС, мають іншу форму при $180\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ з максимальною температурою розкладу $250\text{ }^\circ\text{C}$, що пов'язано із деструктуризацією сульфогрупи. Всі мембрани характеризуються високим ступенем втрати маси на стадії від 280 до $440\text{ }^\circ\text{C}$. На цій стадії відбувається деструкція зшивальних містків, після чого відбувається стадія дегідратації функціональних груп макромолекул.

Як свідчать результати температурно-програмованої мас-спектрометрії, які проведено відносно гідрогелевих співполімерів АА–АН, для даного температурного діапазону харак-

Таблиця 1. Характеристики термоокиснювальної деструкції мембран

Мембрана	Температурний інтервал стадії, $^\circ\text{C}$ ($t_{\text{поч}} - t_{\text{кін}}$)	Температура максимальної швидкості розкладу, $^\circ\text{C}$	Втрата маси на стадії, %
СО	25–120	90	15,3
	120–195	175	2,1
	195–290	235	7,6
	290–450	375	18,7
	450–800	695	52
СУ	25–120	80	43,1
	120–195	175	6,8
	195–295	250	4,1
	290–450	300, 375	10,5
	450–800	620	27,8
СС	25–120	95	14
	120–195	160	6,9
	195–290	240, 280	8,2
	290–450	390	14
	450–800	665	46,8

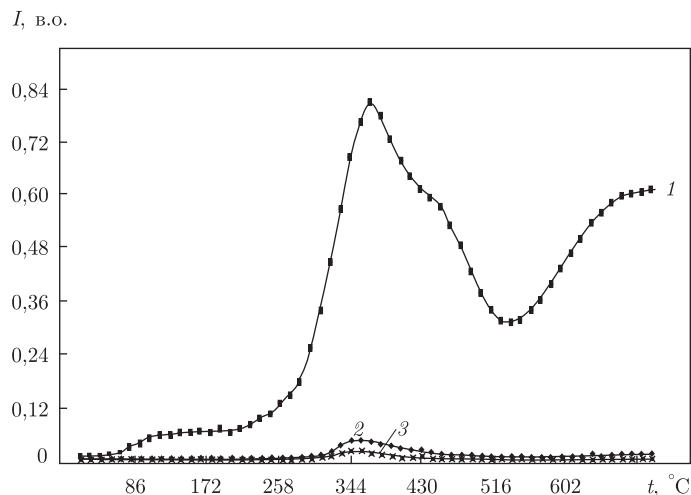


Рис. 2. Термограми виділення ліній з m/z 28 (CO^+ й $\text{CH}_2=\text{CH}_2^+$, крива 1), m/z 53 (молекулярний іон акрилонітрилу, крива 2) та m/z 71 (молекулярний іон акриламід, крива 3) для гідрогелю АА–АН з 40%-м вмістом ланок акрилонітрилу

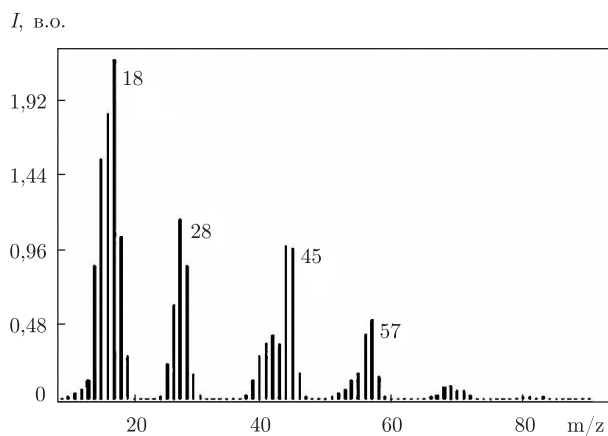


Рис. 3. Мас-спектр гідрогелю АА–АН з 50%-м вмістом ланок АН при 350 °С

терне також незначне виділення мономерів акриламід (m/z 71) та акрилонітрилу (m/z 53), максимум якого має місце при температурі близько 350 °С,

Термовиділення при температурах, більших 440 °С, пов'язане з деструкцією основного співполімерного ланцюга та зменшується при переході від співполімерного гідрогелю на основі АА–АН до гідрогелю АА–АН–СС та особливо АА–АН–СУ, що свідчить про підвищену термостабільність макромолекулярного ланцюга останнього.

Крім виділення об'ємної та зв'язаної води, для гідрогелів АА–АН характерна наявність двох максимумів термовиділення для лінії з m/z 28 (рис. 2). Перший з них проявляється при 350–400 °С і може бути віднесений до молекули CO , що виділяється з амідних груп. Високотемпературний максимум термовиділення для вказаної лінії, що проявляється у вигляді широкого плеча від 600 °С і вище, може бути зумовлений, наприклад, етиленом $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, який вивільняється при деструкції вуглеводневого скелета.

Для гідрогелевих співполімерів АА–АН, поряд з вивільненням води характерним є термовиділення легких компонентів у температурному інтервалі близько 350 °С (рис. 3). Лінії

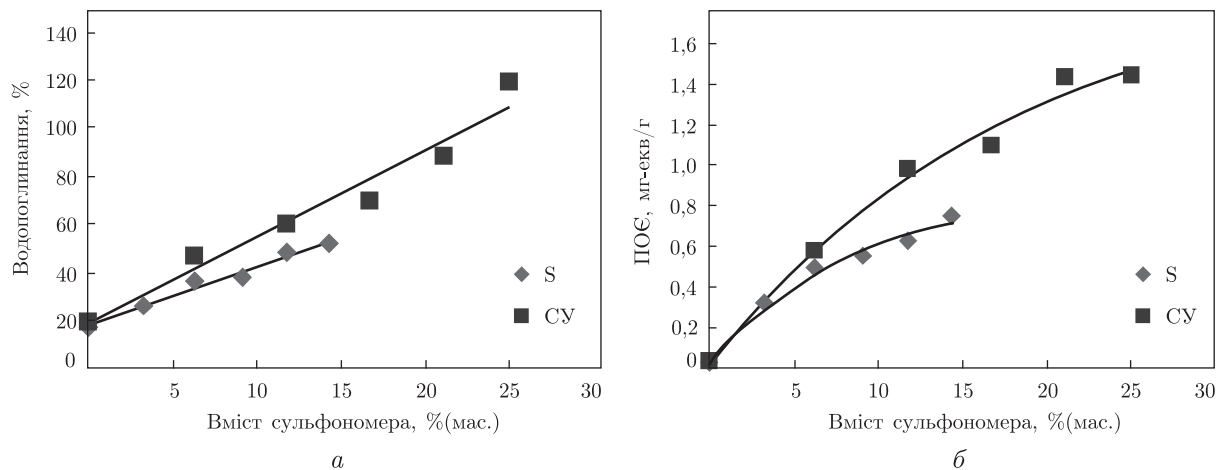


Рис. 4. Залежність ступеня водопоглинання (а) та ПОЄ (б) від вмісту сульфаномера в мембрані

з m/z 44 (а також з m/z 43 і 45) можуть бути віднесені до амідної групи та до фрагментів CONH^+ і CONH_3^+ , тоді як присутність лінії з m/z 57 можна пояснити відщепленням від поліакриламідних ланок фрагмента CHCONH_2 .

Повна обмінна ємність та набрякання у воді. Обмінні ємність та ступінь водопоглинання є основними характеристичними параметрами будь-яких поліелектролітних гідрогелів та визначаються природою полімерної матриці, кількістю іоногенних груп, ступенем зшивання та умовами навколишнього середовища. Збільшення кількості іонообмінних груп, якими є в нашому випадку сульфогрупи, сприяє кращому обміну протонів і тим самим збільшує провідність мембран. З іншого боку, збільшення концентрації полярних сульфогруп призводить до збільшення набрякання мембрани у воді. Із зростанням водопоглинання провідність мембран також збільшується, оскільки рухливість іонів в іоній фазі зростає із збільшенням кількості води. Надмірне набрякання мембрани може значно погіршити її механічну стійкість.

Як видно з рис. 4, збільшення масового вмісту сульфаномера в мембрані призводить до майже лінійного зростання ПОЄ, і відповідно із збільшенням кількості високогідрофільних сульфогруп коефіцієнт водопоглинання мембран зростає також прямо пропорційно. Значення ПОЄ та коефіцієнта набрякання дещо вищі для гідрогелів, що містять СУ. Очевидно, в даному випадку це зумовлено хімічною природою мономера. Сульфогрупа СС закріплена безпосередньо на бензольному кільці, що визначає зменшення її гідрофілізії та обмежує її рухливість в полімерній матриці.

Найкращою обмінною ємністю 1,4 мг-екв/г характеризуються мембрани, що містять 21% за масою СУ. Подальше збільшення вмісту сульфаномера не змінює ПОЄ мембран та призводить до надмірного набрякання — 120%. Вміст СС в отриманих мембранах був обмежений його розчинністю в формувальній системі. Незважаючи на це, гідрогелеві мембрани з 16%-м вмістом СС характеризуються достатньо високою обмінною ємністю — 0,8 мг-екв/г та низьким коефіцієнтом набрякання — 50%, а також високою еластичністю та механічною міцністю.

1. Chandra S., Sekhon S., Srivastava R., Arora N. Proton-conducting gel electrolyte // Solid State Ionics. – 2002. – 154/155. – P. 609–619.

2. *Wieczorek W., Florjanczyk Z., Stevens J. R.* Proton conducting polymer gels based on a polyacrylamide matrix // *Electrochim. Acta.* – 1995. – **40**. – P. 2327–2330.
3. *Aoki T.* Macromolecular design of permselective membranes // *Prog. Polym. Sci.* – 1999. – **24**. – P. 951–953.
4. *Nasef M., Hegazy A.* Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // *Ibid.* – 2004. – **29**. – P. 499–561.
5. *Akamatsu T., Kasuga T., Nogami M.* Formation of metaphosphate hydrogels and their proton conductivities // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – **351**. – P. 691–696.
6. *Przyluski J., Poitarzewski Z., Wieczorek W.* Proton-conducting hydrogel membranes // *Polymer.* – 1997. – **39**, No 18. – P. 4343–4347.

Національний університет “Киево-Могиллянська академія”
 Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка
 НАН України, Київ
 Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
 НАН України, Київ

Надійшло до редакції 24.02.2010

**V. V. Konovalova, Yu. M. Samchenko, I. A. Stadniy, G. A. Pobigay,
 T. P. Poltyoracka, V. O. Pokrovsky, A. F. Burban, Z. R. Ulberg**

Polyelectrolyte hydrogel membranes based on vinyl monomers

Hydrogel sulfo-modified membranes are formed by the radical copolymerization of sodium styrenesulfonate and potassium sulfopropyl acrylate with acrylamide and acrylonitrile. Membranes are studied by thermogravimetry, mass-spectrometry, and IR-spectrometry. Membranes are thermostable up to 70–90 °C and have the ion exchange capacity and the swelling coefficients sufficient to show a promise as ion-exchange or proton-conducting membranes.