

УДК 541.64; 544.4; 544.526

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОТОІНІЦІЙОВАНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПРИ СИНТЕЗІ ПОЛІМЕР-КРЕМНЕЗЕМНИХ КОМПОЗИТІВ

Г. Хованець¹, Ю. Медведєвських¹, В. Закордонський²

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060, Львів, Україна;
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua

Методами золь-гель синтезу та фотоініційованої полімеризації одержано гібридні органо-неорганічні композити на основі системи олігоєфіракрилат–тетраетоксисилан у широкому діапазоні зміни складу системи та часу попереднього гелеутворення. З'ясовано, що зі збільшенням вмісту неорганічної компоненти швидкість полімеризації зменшується як за однакового часу попереднього гелеутворення, так і з його збільшенням, причому більше, ніж якби ТЕОС був нейтральним розчинником. Це дає змогу тривалий час зберігати ці композиції в робочому стані.

Ключові слова: органо-неорганічний композит МГФ-9–ТЕОС, золь-гель синтез, фотоініційована полімеризація, кінетика до глибоких конверсій.

Сьогодні у полімерному матеріалознавстві значний науковий інтерес становлять органо-неорганічні полімерні композити (ОНПК). У таких системах вдало поєднуються властивості органічної та неорганічної складових, такі як механічна міцність неорганічної фази й еластичність полімерної фази тощо [1, 2]. Крім того, ці матеріали мають невелику питому вагу, оптичну прозорість і значну економічність одержання [3, 4].

Для формування органо-неорганічних матеріалів з різною морфологією як органічну матрицю часто використовують сітчасті полімери, а неорганічними компонентами, зазвичай, є прекурсори на основі сполук Si, Ti, Al та ін. [5]. Додавання до полімерної матриці незначної кількості прекурсору дає змогу певною мірою поліпшити практично важливі характеристики матеріалу (механічні, термічні й ін.) та забезпечити нові, корисні для його використання властивості (електропровідні, люмінесцентні, магнітні, оптичні, реологічні та ін.) [6, 7].

Відомим і перспективним є метод синтезу ОНПК, що полягає у спільній полімеризації сумішей рідких органічного і неорганічного компонентів, структура яких – це трифазова система, що містить фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є продуктом їхньої взаємодії [8, 9]. Також у цьому варіанті на структуру і властивості полімерних матеріалів впливають умови та кінетичні особливості їхнього формування, зокрема, швидкість полімеризації, співвідношення вихідних компонентів, введення прекурсору (одночасно чи послідовно) тощо.

Ефективною полімерною основою для отримання ОНПК є олігоефіракрилат МГФ-9, який застосовують як сполучне у виробництві армованих пластиків, захисних покриттів, будівельних матеріалів, електроізоляційних компаундів, лаків, спеціальних клеїв та інших композицій [10]. Тому нашим завданням було синтезувати ОНПК на основі олігоефіракрилату і тетраетоксисилану методом золь-гель технології та фотоініційованої полімеризації, дослідити вплив складу систем і часу попереднього гелеутворення на кінетику полімеризаційного процесу до глибоких конверсій.

Для досліджень використовували мономер α,ω -диметакрилоїл(тридіетиленоксидтерефталат) (МГФ-9) формули $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, марки х. ч. (Aldrich); фотоініціатор 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651) формули $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OCH}_3)_2-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ марки х. ч. (Fluka); тетраетоксисилан (ТЕОС) формули $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ЗАТ "ЕКОС-1", Росія, ТУ 2637-059-444493179-04); етанол формули $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ марки х. ч.; ортофосфорна кислота формули H_3PO_4 марки х. ч. Мономер очищали змішуванням з попередньо активованим порошком Al_2O_3 і подальшим центрифугуванням.

Синтез проводили так. Спочатку готували композицію мономер + фотоініціатор, 2 % мол. Окремо готували золь-гель систему в такому співвідношенні, мл: ТЕОС: H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_3PO_4 = 2.2:0.36:4.08:0.0072. Тоді змішували одержані системи, перемішуючи за допомогою магнітної мішалки впродовж 20 хв за кімнатної температури. З одержаної вихідної системи МГФ-9–ТЕОС відбирали дозатором 0,04 мл рідкого композита та піддавали фотоініційованій полімеризації (рис. 1, 1), а вихідну систему поміщали в сушильну шафу за температури 40 °С для перебігу золь-гель процесів у композиції. Через деякий час (див. рис. 1, 2) з системи, яка була в сушильній шафі, знову відбирали таку ж кількість фотокомпозиції та проводили фотоініційовану полімеризацію, досліджуючи кінетику процесу. Цю процедуру повторювали аж до гелеутворення вихідної композиції, що містилася в сушильній шафі за температури 40 °С без застосування УФ-опромінення.

Кінетику стаціонарної фотополімеризації системи МГФ-9–ТЕОС за різного часу попереднього гелеутворення досліджували в тонких плівках, закритих від доступу кисню повітря покривним склом з використанням лазерного інтерферометра за співвідношень систем МГФ-9 : ТЕОС 97,5:2,5, 95:5, 90:10, 80:20, 70:30 і 60:40 % об. під дією УФ-опромінення лампи ДРТ-400. Фотокомпозицію полімеризували за кімнатної температури та постійної інтенсивності УФ-опромінення 48 Вт/м² до глибоких конверсій. Відносну інтегральну конверсію P оцінювали за відношенням поточної контракції шару фотокомпозиції до граничної контракції (при $t \rightarrow \infty$). Експериментальна похибка вимірювання лінійної усадки композицій становить $2,24 \times 10^{-7}$ м. Відносна похибка експерименту змінюється залежно від товщини плівки і становить 2–10 %. Результати експерименту зображали у вигляді інтегральних кінетичних кривих відносна конверсія P – час t (с) та їхніх диференціальних анаморфоз. Статистичний аналіз отриманих кінетичних експериментальних кривих виконували з використанням програми ORIGIN.

Для підвищення вірогідності отриманих експериментальних даних щодо кожної умови проведення експерименту отримували від трьох до шести кінетичних кривих, які потім усереднювали в форму однієї кінетичної кривої. Це пов'язано з флуктуаційною чутливістю процесу полімеризації, особливо на стадії автоприскорення [10]. Зіставлення деяких одержаних усереднених інтегральних кінетичних кривих полімеризації систем МГФ-9–ТЕОС за різної тривалості попереднього гелеутворення для прикладу показано на рис. 1.

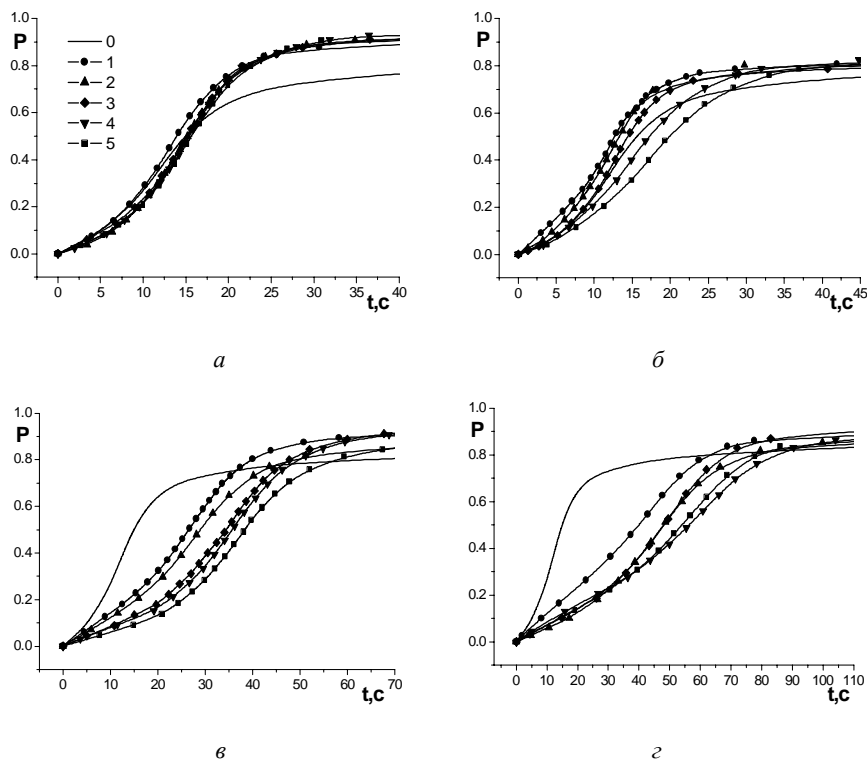


Рис. 1. Інтегральні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи МГФ-9 : ТЕОС за співвідношення 97,5:2,5 (а), 95:5 (б), 90:10 (в), 80:20 (г) % об., залежно від різного часу попереднього гелеутворення.

На рис. 1 кожній кінетичній кривій 1–5 відповідає час попереднього гелеутворення τ_r , год: 1, 24, 48, 72 і 96, відповідно. Крива 0 – чистий МГФ-9+ІР 651, 2 % мол.

Усі інтегральні кінетичні криві незалежно від складу систем, які полімеризуються, мають типовий S-подібний вигляд, як у разі гомополімеризації МГФ-9, і складаються всього з двох ділянок: автоприскорення і автогальмування. Методом числового диференціювання інтегральних кінетичних кривих визначено максимальну швидкість $W_{0,c}$ полімеризації на стадії автоприскорення та відповідні їй конверсію $P_{0,c}$ і час $t_{0,c}$ її досягнення (див. таблицю).

Наведені експериментальні результати засвідчують, що за малих домішок неорганічного компонента (2,5 і 5,0 % об.) кінетичні криві та їхні параметри полімеризації практично не відрізняються від чистого МГФ-9+ІР 651, 2 % мол. та майже не залежать від часу гелеутворення. Особливо це виявляється за співвідношення МГФ-9:ТЕОС = 97,5:2,5 % об. Однак для системи 95:5 % об. за подальшого збільшення тривалості попереднього гелеутворення до 72 та 96 год і далі (криві 4 і 5) простежується зменшення максимальної швидкості $W_{0,c}$ полімеризації на стадії автоприскорення та збільшення часу $t_{0,c}$ її досягнення. Особливо різко це виявляється за вищих концентрацій неорганічної компоненти (10 і 20 % об.). Синтезовані нами методом фотоініційованої полімеризації полімерні композити, незалежно від співвідношення компонентів, прозорі, міцні, еластичні, однорідні за структурою.

Кінетичні параметри полімеризації систем МГФ-9–ТЕОС за різних співвідношень компонентів залежно від часу гелеутворення

Номер кривої	МГФ-9:ТЕОС 97,5:2,5			МГФ-9:ТЕОС 95:5		
	$W_{0,c}, c^{-1}$	$P_{0,c}$	$t_{0,c}, c$	$W_{0,c}, c^{-1}$	$P_{0,c}$	$t_{0,c}, c$
1	0,06	0,45	13	0,063	0,47	12
2	0,062	0,5	15	0,06	0,4	12
3	0,062	0,47	14	0,062	0,4	13
4	0,064	0,47	15	0,044	0,4	15
5	0,058	0,47	15	0,038	0,4	17

Номер кривої	МГФ-9:ТЕОС 90:10			МГФ-9:ТЕОС 80:20		
	$W_{0,c}, c^{-1}$	$P_{0,c}$	$t_{0,c}, c$	$W_{0,c}, c^{-1}$	$P_{0,c}$	$t_{0,c}, c$
1	0,03	0,46	25	0,016	0,55	43
2	0,027	0,48	28	0,017	0,51	49
3	0,03	0,55	36	0,019	0,53	50
4	0,029	0,52	36	0,013	0,56	61
5	0,029	0,49	38	0,015	0,54	57

Примітка. Для чистого МГФ-9+ІR 651, 2 % мол. (крива – 0) $W_{0,c} = 0,05 c^{-1}$, $P_{0,c} = 0,34$, $t_{0,c} = 12 c$.

Дослідження впливу складу систем МГФ-9–ТЕОС на кінетику полімеризаційного процесу до глибоких конверсій засвідчило, що в разі поступового збільшення неорганічної компоненти в мономерній системі простежується незначне збільшення конверсії $P_{0,c}$ та значне зменшення максимальної швидкості $W_{0,c}$ і зростання часу $t_{0,c}$ її досягнення. За подальшого збільшення концентрації ТЕОС до 30 і 40 % об., а також зі збільшенням тривалості попереднього гелеутворення цей ефект значно посилюється. Ці дані для прикладу відображені на рис. 2.

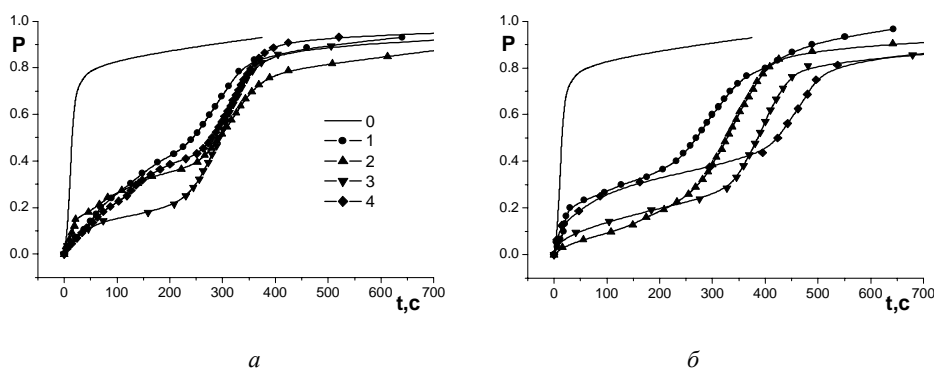


Рис. 2. Інтегральні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи МГФ-9 : ТЕОС за співвідношення 70:30 (а) і 60:40 (б) % об. залежно від різного часу попереднього гелеутворення.

На рис. 2 кожній кінетичній кривій 1 – 4 відповідає час попереднього гелеутворення τ_r , год: 1, 24, 48 і 72, відповідно. Крива 0 – чистий МГФ-9+ІR 651, 2 % мол.

Одержані композити втрачають однорідність і прозорість. Як бачимо, за цих співвідношень форма кінетичної кривої суттєво змінюється. Імовірно, фази, що утворюються, стають менш термодинамічно сумісними, унаслідок чого відбувається мікрогетерогенізація композиції.

Отже, в орґано-неорґанічних композитах МГФ-9–ТЕОС швидкість фотоініційованої полімеризації за одного й того ж часу попереднього гелеутворення плавно зменшується зі збільшенням концентрації ТЕОС, причому більше, ніж якби ТЕОС був нейтральним розчинником. Зі збільшенням часу попереднього гелеутворення швидкість фотоініційованої полімеризації також зменшується, однак незначно, тобто не пропорційно до часу гелеутворення, що дає змогу тривалий час зберігати ці композиції в робочому стані.

1. *Шилова О. А., Шилов В. В.* Нанокмпозиционные оксидные и гибридные орґано-неорґанические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез, свойства, применение // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies: collection of scientific works.* 2003. Т. 1. № 1. С. 9–83.
2. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: зб. наук. праць / За ред. А. П. Шпака та ін. К: Академперіодика, 2003. Т. 1. Вип. 1. 327 с.
3. *Бабкина Н. В., Косянчук Л. Ф., Тодосійчук Т. Т., Антонечко О. І.* Вплив температури тверднення і складу композицій на в'язкопружні властивості та густину зшивання поліуретанових оптично-прозорих матеріалів // *Полімерний журн.* 2012. Т. 34. № 4. С. 329–335.
4. *In-situ Synthesis of Polymer Nanocomposites. Series: Polymer Nano-, Micro- and Macrocomposites / Ed. by Vikas Mittal.* Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 418 p.
5. *Помагайло А. Д.* Гибридные полимер-неорґанические нанокмполиты // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 1. С. 60–89.
6. *Иванчев С. С., Меш А. М.,* и др. Получение нанокмполитов гидролизом алкоксисиланов в матрице полипропилена // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2002. Т. 44. № 6. С. 996–1002.
7. *Иванчев С. С., Мякин С. В.* Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // *Успехи химии.* 2010. Т. 79. № 2. С. 117–134.
8. *Лебедев Е. В., Ищенко С. С., Придатко А. Б* и др. Полимерные органосиликатные системы // *Композиц. полимер. материалы.* 1999. Т. 21. № 1. С. 3–12.
9. *Bronstein L. M., Karlinsey R. L., Ritter K.* et al. Design of organic-inorganic solid polymer electrolytes: synthesis, structure and properties // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. P. 1812–1820.
10. *Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.

KINETIC FEATURES OF PHOTOINITIATED POLYMERIZATION AT THE SYNTHESIS OF POLYMER-SILICEOUS COMPOSITES

G. Khovanets¹, Y. Medvedevskikh¹, V. Zakordonskiy²

¹ Department of Physical Chemistry of Combustible Minerals L. M. Lytvynenko
Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine,
Naukova St., 3a, 79060 Lviv, Ukraine;
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net

² Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine;
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua

Hybrid organic-inorganic composites based on the system oligoesteracrylate – tetraethoxysilane have been obtained with the use of sol–gel synthesis and photoinitiated polymerization in a wide range of changes in the composition of the system. The kinetics of photoinitiated polymerization of the obtained composites was studied depending on the gelation time and the effect of the composition of the polymer-siliceous composites on the kinetic features of the process till the high conversion was investigated.

All integral kinetic curves of the process of photoinitiated polymerization of oligoesteracrylate – tetraethoxysilane independently on the polymerizing system composition are characterized by typical S-like shape, as same as in the case of homopolymerization of MGF-9, and are consisted from two parts, namely autoacceleration and autodeceleration. Maximal rate $W_{0,c}$ of the polymerization process at the autoacceleration stage and also corresponding conversion $P_{0,c}$ and time of its achievement $t_{0,c}$ have been determined with the use of numerical differentiation of the integral kinetic curves method.

In organic-inorganic composites based on the system MGF-9–TEOS the rate of photoinitiated polymerization at the same previous gelation time is gradually decreased with increasing of the concentration of TEOS; al this the more than if the TEOS was a neutral solvent. At the increase the previous gelation time the rate of photoinitiated polymerization is also decreased, but only slightly, that is not proportional to the gelation time, that gives the possibility of the long-term storage of these compositions in operational state.

Key words: organic-inorganic composite MGF-9–TEOS, sol–gel synthesis, photoinitiated polymerization, kinetics till high conversions.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014