

УДК 541.64.124+541.68

СИНТЕЗ ТА ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 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: hor_vfh@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 2-гідроксіетилметакрилаттетраетоксисилану. Вивчено кінетику фотоініційованої полімеризації одержаних композитів залежно від часу гелеутворення. Досліджено вплив складу гібридних органо-неорганічних композитів на їхні термомеханічні властивості і на параметри їхньої молекулярної структури.

Ключові слова: органо-неорганічний композит, фотоініційована полімеризація, термомеханічний аналіз.

Розвиток сучасного полімерного матеріалознавства потребує пошуку якісно нових методів синтезу нанокompозитів для отримання нових матеріалів з поліпшеними властивостями. Особливо ефективний у цьому напрямі є підхід, який ґрунтується на отриманні гібридних нанокompозитів на основі органо-неорганічних систем. Це пояснюють можливістю створення функціональних матеріалів багатоцільового використання зі спрямованим регулюванням широкого спектра експлуатаційних характеристик [1–4]. Такі матеріали можуть мати наперед задані функціональні властивості, наприклад, іонну провідність, біологічну активність, а також магнітні, антикорозійні, електрохромні, водовідштовхувальні властивості та ін. [5]. Однак загальні закономірності взаємозв'язку властивостей вихідних компонентів з властивостями нанокompозита не визначені.

Один із поширених методів отримання гібридних наноматеріалів – золь-гель синтез. За цією технологією процес одержання полягає в перебігу гідролізу молекул прекурсора, якими є алкоголяти або інші похідні Ti, Si, Al, Zr, Zn, Sr, Ge [6] і подальших реакцій поліконденсації утворюваних продуктів.

Більш перспективний і економічно вигідний метод отримання гібридних наноматеріалів – їхнє формування у процесі сумісної полімеризації із сумішей рідких органічного і неорганічного компонентів [7–9]. Структура таких гібридних органо-неорганічних нанокомпозитів (ГОНК) – це трифазова система, що містить фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є продуктом їхньої взаємодії.

Полімери на основі монофункціональних метакрилатів мають комплекс цінних експлуатаційних властивостей. Наприклад, полімери на основі 2-гідроксіетилметакрилату – прозорі, нетоксичні, добре сумісні з тканинами живого організму, мають високу адгезію до різних субстратів. Тому нашою метою було синтезувати ГОНК на основі монометакрилатів і тетраетоксисилану методом золь-гель технології та фотоініційованої полімеризації, дослідити вплив складу систем на кінетику полімеризаційного процесу до глибоких конверсій і термомеханічні властивості й параметри молекулярної структури одержаних композитів.

Для досліджень використовували мономер 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) марки х.ч. (Aldrich); фотоініціатор 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651) марки х.ч. (Fluka); тетраетоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЕОС) (ЗАТ “ЕКОС-1”, Росія, ТУ 2637-059-444493179-04); етанол марки х.ч.; ортофосфору кислоту марки х.ч. Мономер очищали змішуванням з попередньо активованим порошком Al_2O_3 і подальшим центрифугуванням.

Синтез органо-мінерального композиту проводили так. Спочатку готували композицію мономер + фотоініціатор, 2 % мол (система ГЕОС). Окремо готували золь-гель систему ТЕОС з об’ємним співвідношенням $\text{ТЕОС}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 2.2 : 0.36 : 4.08 : 0.0072$. Обидві системи змішували за допомогою магнітної мішалки впродовж 20 хв за кімнатної температури. Вихідну рідку композицію ГЕМА–ТЕОС, з якої відбирали дозатором 0,04 мл суміші та піддавали її фотоініційованій полімеризації, поміщали в сушильну шафу за температури 40 °С для перебігу золь-гель процесів аж до утворення гелю. Через певні проміжки часу з композиції, яка містилася в сушильній шафі, відбирали по 0,04 мл суміші та проводили фотоініційовану полімеризацію, досліджуючи кінетику процесу. Цю процедуру повторювали аж до гелеутворення вихідної композиції ГЕМА–ТЕОС без застосування УФ-опромінення.

Кінетику стаціонарної фотополімеризації системи ГЕМА–ТЕОС за різного часу попереднього гелеутворення за температури 40 °С досліджували в тонких плівках, закритих від доступу кисню повітря покривним склом з використанням лазерного інтерферометра за співвідношень ГЕМА : ТЕОС 80:20, 90:10, 95:5 і 97,5:2,5 % об. під дією УФ-опромінення лампи ДРТ-400. Одержану композицію полімеризували за кімнатної температури та інтенсивності УФ-опромінення 48 Вт/м² до глибоких конверсій. Відносну

інтегральну конверсію P оцінювали за відношенням поточної контракції шару фотокомпозиції до граничної контракції (при $t \rightarrow \infty$). Абсолютна похибка вимірювання лінійної усадки композицій становить $2,24 \times 10^{-7}$ м. Відносна похибка експерименту змінюється залежно від товщини плівки і становить 2–10 %.

Для опису кінетики фотоініційованої полімеризації систем ГЕМА–ТЕОС до глибоких конверсій використали концепцію мікрогетерогенної моделі радикальної полімеризації, яка ґрунтується на уявленні про мікронеоднорідність системи, яку полімеризують, і її реакційних зон, у кожній з яких процес полімеризації відбувається за своїми закономірностями [10].

Зазначимо, що експериментальна похибка в разі побудови окремої кінетичної кривої полімеризації є достатньо великою, що пов'язано з флуктуаційною чутливістю процесу полімеризації, особливо на стадії автоприскорення. Для підвищення достовірності отриманих експериментальних даних для кожної композиції отримували від трьох до шести кінетичних кривих. Результати експерименту зображали у вигляді усереднених інтегральних кінетичних кривих залежності конверсії P від часу t (с). Статистичний аналіз отриманих кінетичних експериментальних кривих виконували з використанням програми ORIGIN 5.0. Як ілюстрацію на рис. 1 показано кінетичні криві полімеризації двох систем ГЕМА–ТЕОС з різним співвідношенням компонентів за різної тривалості попереднього гелеутворення.

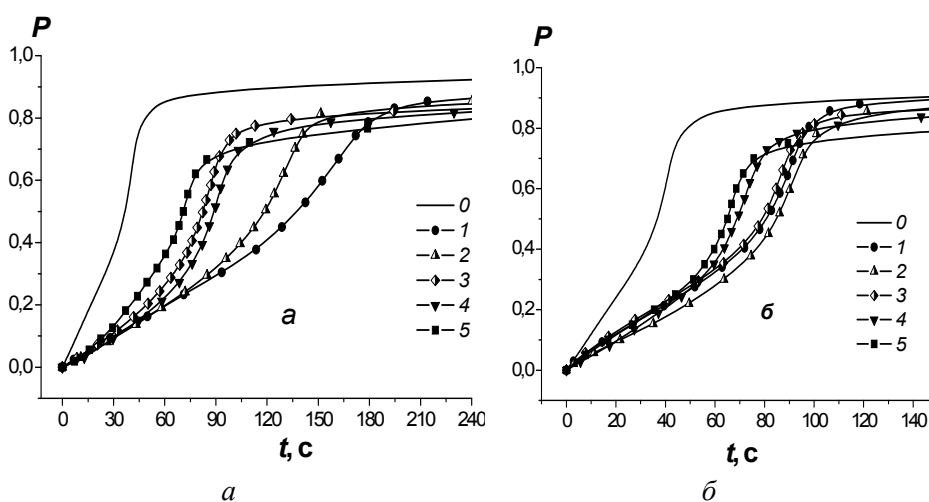


Рис 1. Інтегральні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи ГЕМА : ТЕОС за співвідношення, % об.: 80:20 (а) та 95:5 (б) залежно від тривалості попереднього гелеутворення, час: 0 – 0, 1 – 1, 2 – 24, 3 – 48, 4 – 72, 5 – 96, год

Усі інтегральні кінетичні криві незалежно від складу системи мають типовий S-подібний характер і складаються умовно з трьох стадій: 1 – тривалої, практично лінійної початкової ділянки; 2 – короткої, але інтенсивної ділянки авто прискорення; 3 – тривалої та повільної ділянки автогальмування. Методом числового диференціювання інтегральних кінетичних кривих визначено максимальну швидкість W_{oc} полімеризації на стадії автоприскорення та відповідні їй конверсію P_{oc} і час t_{oc} її досягнення (табл. 1).

Із експериментальних результатів випливає, що введення неорганічної компоненти в мономерну систему супроводжується двома ефектами. Перший ефект полягає в тому, що при введенні неорганічної компоненти швидкість фотоініційованої полімеризації мономерної фази зменшується значно більше, ніж це було б у разі нейтрального її розведення.

Таблиця 1

Кінетичні параметри полімеризації систем ГЕМА–ТЕОС за різних співвідношень компонентів залежно від часу гелеутворення

Номер кривої	ГЕМА:ТЕОС 80:20			ГЕМА:ТЕОС 90:10		
	W_{oc}, c^{-1}	P_{oc}	t_{oc}, c	W_{oc}, c^{-1}	P_{oc}	t_{oc}, c
1	0,007	0,67	162	0,019	0,63	69
2	0,012	0,62	130	0,021	0,64	65
3	0,019	0,59	87	0,018	0,62	71
4	0,02	0,54	91	0,018	0,6	74
5	0,019	0,5	71	0,023	0,64	71

Номер кривої	ГЕМА:ТЕОС 95:5			ГЕМА:ТЕОС 97.5:2.5		
	W_{oc}, c^{-1}	P_{oc}	t_{oc}, c	W_{oc}, c^{-1}	P_{oc}	t_{oc}, c
1	0,022	0,69	97	0,041	0,64	36
2	0,02	0,6	90	0,047	0,65	39
3	0,022	0,66	87	0,04	0,71	42
4	0,024	0,57	72	0,039	0,67	40
5	0,029	0,55	67	0,044	0,66	42

Примітка: для чистого ГЕМА+IR 651, 2 % мол. (крива – 0) $W_{oc} = 0,04 c^{-1}$, $P_{oc} = 0,65$, $t_{oc} = 41 c$.

Про це свідчить різке (в два–чотири рази) зростання часу t_{oc} досягнення максимальної швидкості полімеризації (див. табл. 1). Другий ефект такий: зі збільшенням часу гелеутворення швидкість фотоініційованої полімеризації збільшується і стабілізується наприкінці гелеутворення. Це впливає зі зменшення параметра t_{oc} зі збільшенням часу гелеутворення. Цей ефект, однак, помітний тільки в разі високої концентрації

неорганічної компоненти, тобто в системах ГЕМА–ТЕОС за співвідношення компонентів 80:20 і 90:10 % об. Він, очевидно, споріднений з гелем ефектом і зумовлений прискоренням процесу полімеризації у випадку появи нової полімерної фази в вигляді мікрозерен [11].

Відомо, що термомеханічні властивості відображають особливості структурно-молекулярної організації полімерів [12]. Для дослідження термомеханічних властивостей використовували зразки для одержання яких вихідну композицію ГЕМА–ТЕОС заданого співвідношення піддавали фотоініційованій полімеризації впродовж 2 год 30 хв. Одержані зразки витримували після полімеризації в сушильній шафі за температури 40 °С упродовж тижня для перебігу золь-гель процесів та подрібнювали до порошкоподібного стану.

Зразки для проведення термомеханічного аналізу (ТМА) виготовляли пресуванням попередньо прогрітого у пресформі $T = 110$ °С порошкоподібного органо-неорганічного композита під тиском 150 атм і витримували у пресформі під тиском до охолодження до кімнатної температури. Для зняття внутрішніх напружень зразки після пресування витримували в шафі при $T = 80$ °С протягом 10 год.

ТМА-криві знімали на модифікованому приладі для визначення теплостійкості полімерів (Heskert, НДР) у режимі одновісного стиснення під навантаженням $5,3 \cdot 10^5$ Н/м² і за швидкості нагрівання 1,5 °К/хв. Зразок для вимірювання мав форму циліндра діаметром 9,0 мм і висотою 10,0 мм. Деформацію зразка визначали за допомогою нуля-індикатора з точністю 0,01 мм. Температуру зразка під час експерименту вимірювали за допомогою стандартної малоінерційної термомпари ТХК.

На рис. 2 показано результати термомеханічного аналізу композитів ГЕМА–ТЕОС у вигляді залежності відносної деформації ϵ ($\epsilon = \Delta h / h_0$, де Δh – деформація зразка, h_0 – початковий розмір зразка) від температури.

На ТМА-кривих досліджених органо-мінеральних композитів чітко ідентифікована типова для полімерів початкова крута висхідна ділянка, яка відповідає структурному переходу полімерного композита зі склоподібного у високоеластичний стан – α -релаксаційний процес, і пов'язана з розгальмуванням кінетичних сегментів полімерної матриці під дією температури [12]. Екстраполяцією цієї ділянки ТМА-кривої на T -вісь можна визначити одну із важливих структурно-релаксаційних характеристик полімеру – температуру склування T_g . Температуру переходу в високоеластичний стан (T_{el}) визначали як точку перетину прямолінійного відрізка, який збігається з ділянкою термомеханічної кривої, що відповідає переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний, з

прямолинійним відрізком ділянки високоеластичності. Точність оцінки T_g та $T_{\text{вел}}$ становить ± 2 К.

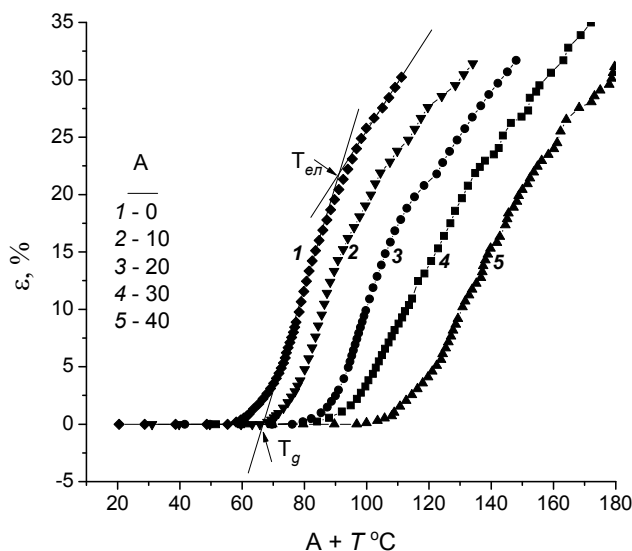


Рис. 2. Термомеханічні криві: 1 – чистий ГЕМА+IRGACURE 651, 2 % мол.; композити систем ГЕМА : ТЕОС за співвідношень компонентів, % об.: 2 – 97,5:2,5; 3 – 95:5; 4 – 90:10; 5 – 80:20. Для більшої наочності криві 2–5 зміщені по осі абсцис щодо кривої 1 на величину A

Вивчення поведінки полімеру в високоеластичному стані дає змогу оцінити структурно-молекулярні параметри просторової сітки: рівноважний модуль високоеластичності E_∞ та молекулярну масу міжвузлового сегмента M_c . В рамках статистичної теорії пружності молекулярної сітки просторово зшитих полімерів залежність модуля високоеластичності (E_∞) від густини зшивання (M_c) описують рівнянням [13]

$$E_\infty = \frac{3\gamma RT\nu}{M_c\nu_0}, \quad (1)$$

де E_∞ – модуль високоеластичності; γ – структурний коефіцієнт, значення якого залежить від природи та топології сітки; ρ – густина полімеру; ν_0 – загальна кількість поперечних зв'язків; ν – кількість фізично ефективних зв'язків, які утворюють просторову структуру; M_c – молекулярна маса кінетичного сегмента; R – газова стала; T – температура, К.

Кількісна перевірка цього співвідношення є досить складною, оскільки невідома частка функціональних груп, які беруть участь в утворенні фізично активних зв'язків. Ще більша невизначеність пов'язана з оцінкою структурного коефіцієнта γ . За умови $E_\infty \leq 6 \cdot 10^7$ Н/м² можна прийняти, що $\nu = \nu_0$, $\gamma = 1$ [14]. У цьому випадку розрахунок за рівнянням (1) суттєво спрощується.

Модуль високоеластичності E_{∞} обчислювали за рівнянням

$$E_{\infty} = \frac{P}{F \cdot \varepsilon},$$

(2)

де P – навантаження на зразок, Н; F – площа поперечного перерізу зразка, до якого прикладене зусилля, м²; ε – відносна деформація зразка в області високоеластичності.

Величина M_c є мірою густоти зшивання, яка, відповідно, є чинником, що визначає весь комплекс фізико-механічних властивостей полімеру (міцність, твердість, релаксаційні властивості тощо). Концентрацію ефективних вузлів зшивання полімерної матриці ν (моль/кг) визначали за співвідношенням [16]:

$$\nu = \frac{E_{\infty}}{3\rho RT}. \quad (3)$$

Одержані значення характеристичних параметрів досліджених органо-мінеральних композитів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Термомеханічні властивості та структурно-молекулярні параметри композитів, синтезованих на основі системи ГЕМА–ТЕОС

Вміст ТЕОС в композиті, % об.	T_g , °C	$T_{ел}$, °C	$E_{\infty} \cdot 10^{-6}$, Н/м ²	M_c , кг/моль	ν , моль/кг
20	74	110	2,22	5,362	0,188
10	64	107	2,43	4,817	0,207
5	65	88	3,34	3,329	0,300
2,5	65	86	3,12	3,564	0,282
0	67	91	2,72	4,122	0,242

Отже, дослідження впливу складу системи на кінетику полімеризаційного процесу засвідчило, що введення неорганічної компоненти в мономерну систему в концентраціях вищих понад 10 % об. призводить до зменшення швидкості фотоініційованої полімеризації ГЕМА–ТЕОС, збільшення часу гелеутворення та зменшення конверсії функціональних груп.

Аналіз ТМ-кривих та вивчення залежності термомеханічних властивостей одержаних ГОНК від вмісту неорганічного компонента в системах ГЕМА–ТЕОС (див. рис. 2., табл. 2) дає суперечливі результати. За малих концентрацій неорганічного компонента (2,5 і 5 % об.) рівноважний модуль високоеластичності E_{∞} композита зростає, що пов'язано зі зменшенням молекулярної маси кінетичного сегмента M_c і збільшенням концентрації вузлів зшивання N_c . Однак за вищих концентрацій неорганічної компоненти (10 і 20 % об.) в композиті простежується протилежна ситуація. Це свідчить про те, що за малого додавання ТЕОС (2,5 і 5 % об.) неорганічна фаза, яка утворюється у вигляді наночастинок, більш сумісна з фазою органічного компонента, що

підтверджують і автори праці [15]. За вищих концентрацій неорганічного компонента (10 і 20 % об.) відбувається формування системи взаємопроникних сіток органічної (полімерної) та мінеральної природи [16], що супроводжується мікрогетерогенізацією системи та погіршенням механічних властивостей композиції.

Синтезовані нами методом фотоініційованої полімеризації полімерні композити, незалежно від співвідношення компонентів, прозорі, міцні, еластичні, однорідні за структурою, мають високу адгезію до різних субстратів та електропровідність (після допування зразків 10 % розчином H_3PO_4 упродовж години), для них характерна простота та легкість виготовлення матеріалів заданої форми, тому їх можна використати в різних галузях [1–5].

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М.К. Роко, Р.С Уильямса, П. Аливисаоса М.: Мир, 2002.
2. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
3. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии / За ред. А.П. Шпака та ін. К.: Академперіодика, 2003. Т. 1. Вип. 1.
4. *Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л.* Кластерные и наноструктурные материалы. К.: Академперіодика, 2003. Т. 1. Вип. 1.
5. *Мишак В.Д., Семиног В.В., Гомза Ю.П.*, та ін. Епоксидні нанокомпозити. Структура та властивості // Полімер. журн. 2008. Т. 30. № 2. С. 146–153.
6. *Помагайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
7. *Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И.* Формирование органоминеральной композиции на основе полиизоцианата и жидкого стекла // Укр. хім. журн. 1988. Т. 54. № 3. С. 315–319.
8. *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.
9. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б.* и др. Полимерные органосиликатные системы // Композиц. полимер. материалы. 1999. Т. 21. № 1. С. 3–12.
10. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
11. *Medvedevskikh Y., Khovanets' G., Yevchuk I.* Kinetic model of photoinitiated copolymerization of monofunctional monomers till high conversions // Chemistry & Chemical Technology. 2009. Vol. 3. N 1. P. 1–6.
12. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
13. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972.

14. Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г. Формирование сетчатых полимеров // Успехи химии. 1971. Т. 40, № 1. С. 117–141.
15. Иванчев С.С., Меш А.М., Reichelt N. и др. Получение нанокомпозитов гидролизом алкоксисиланов в матрице полипропилена // Высокомолекул. соединения. Сер. А. 2002. Т. 44, № 6. С. 996–1002.
16. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем, в 2 т. / Под ред. Ю.С. Лунатова. К.: Наукова думка. 1986. Т. 2. С. 137–228.

SYNTHESIS AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES 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 Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine,
e-mail: hop_yfh@ukr.net;

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

Hybrid organic–inorganic composites (HOIC) based on the system 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) – tetraethoxysilane (TEOS) have been obtained with the use of sol-gel synthesis and photoinitiated polymerization under the ratio of HEMA : TEOS equal to 80 : 20, 90 : 10, 95 : 5 i 97,5 : 2,5 (% vol.) correspondingly.

Kinetics of photoinitiated polymerization till the high conversions was studied depending on the structure of composites and also on the gelation time. 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. It was shown, that at the introduction of inorganic component into monomeric system the rate of photoinitiated polymerization is sharply decreased than in a case of usual dilution. It is confirmed by sharp (in 2–4 times) increase of time $t_{0,c}$ of maximal polymerization rate achievement. On the other way round, when the gelation time is increased, the photoinitiated polymerization rate is increased and is stabilized at the end of the gelation. An influence of the composition of systems on thermomechanical properties and parameters of molecular structure of obtained composites was investigated, namely the temperature of glass transition T_{glass} of composite, the temperature of transition into the high elastic state T_{vel} , equilibrium modulus of high elasticity E_{∞} , molecular mass of kinetic segment M_s and concentration of joints into the unit of volume ν . At low concentrations of inorganic component (2,5 and 5 % vol.) an equilibrium modulus of high elasticity E_{∞} of composite is increased at the expense of the molecular mass of kinetic segment M_s decreasing and at the expense of the concentration of joints ν increasing. However, at higher concentrations of inorganic component

(10 and 20 % vol.) the opposite situation in composite is observed. That is why the mechanical properties of obtained composites are visualized only at the small additives to the inorganic component.

Key words: organic-inorganic composite, photoinitiated polymerization, thermomechanical analysis.

СИНТЕЗ ТА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ

Г. Хованец¹, Ю. Медведєвських¹, В. Закордонський²

¹*Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.Н. Литвиненко НАН Украины,
ул. Научная, 3а, 79060 Львов, Украина;
e-mail: hop_vfh@ukr.net;*

²*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua*

Методами золь-гель синтеза и фотоиницированной полимеризации получено гибридные органо-неорганические композиты на основе системы 2-гидроксиэтилметакрилат–тетраэтоксисилан в широком диапазоне изменения состава системы. Изучено кинетику фотоиницированной полимеризации полученных композитов в зависимости от времени гелеобразования. Исследовано влияние состава гибридных органо-неорганических композитов на их термомеханические свойства и на параметры их молекулярной структуры.

Ключевые слова: органо-неорганический композит, фотоиницированная полимеризация, термомеханический анализ.

Стаття надійшла до редколегії 28.05.2013

Прийнята до друку 19.12.2013