

УДК 541.183.2:532.64

DOI: 10.20535/1810-0546.2017.6.114262

Г.І. Хованець\*, О.Ю. Макідо, Ю.Г. Медведєвських

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії  
і вуглекислоти ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Львів, Україна

## ТЕРМОМЕХАНІЧНІ І ДЕФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ДИМЕТАКРИЛАТ–ТЕТРАЕТОКСИСИЛАН

**Background.** The appearance of interphase interaction, the geometric limitations of the polymer polymerization space, the polymer free volume growth upon the addition of an inorganic component all affect the physicochemical and mechanical properties of the composites. However, the interrelation of the initial components with the composite properties is of an individual nature and requires experimental study.

**Objective.** The aim of the paper is the investigation of the effect of the composition of hybrid organo-inorganic composites (HOIC) based on the  $\alpha,\omega$ -dimethacryloyl (tridietilenoksidtereftalat) (MGF-9) – tetraethoxysilane (TEOS) system on their thermomechanical and deformation properties and molecular structure.

**Methods.** Polymer-silica composites were prepared by the method of photoinitiated polymerization in the block using the laser interferometer and the sol-gel method. Thermomechanical analysis was performed on the device for determining the heat resistance of polymeric materials "Heckert" and the values of the characteristic parameters of the investigated composites of the MGF-9–TEOS system were calculated. The deformation properties of the composites were determined on the Hepler consistometer, calculating the parameter of the surface microhardness (conical point of fluidity).

**Results.** The dependence of the deformation and thermomechanical properties of composites on the ratio of the organic and inorganic components of the system was confirmed.

**Conclusions.** It is shown that the introduction of an inorganic filler into the polymer matrix improves the thermomechanical and deformation properties of the composites. It was established that the maximum thermomechanical stability and strength has the composition of MGF-9:TEOS = 90:10 % vol.

**Keywords:** organo-inorganic composite; sol-gel synthesis; photoinitiated polymerization; thermomechanical analysis; microhardness.

### Вступ

У наш час посилюється інтерес до органо-неорганічних полімерів як до матеріалів широкого спектра використання. Зокрема, композиційні матеріали застосовуються як захисні покриття, полімерні електроліти, мембрани у медицині, оптиці, мікроелектроніці тощо [1]. Створення гібридних полімерних систем дає можливість поєднання механічної міцності органічної матриці з твердістю і термічною стабільністю неорганічного компонента. Поєднуючи органічну та неорганічну складові системи, їх співвідношення й умови проведення синтезу, можна не тільки покращити експлуатаційні характеристики в одержаних композитах, а й отримати нові унікальні властивості, не притаманні окремим компонентам системи [2]. Для досягнення потрібного комплексу властивостей часто буває достатньо ввести в композицію на основі традиційного полімеру незначну кількість функціональної кремнеземної добавки [3].

Один із відомих методів отримання органо-неорганічних матеріалів є золь-гель-технологія з використанням як прекурсорів алкохолів або інших похідних Ti, Si, Al, Zr, Zn, Sr, Ge й індивідуальних полімерів як органічної матриці [4]. Тобто формування композитів відбувається у процесі сумісної полімеризації із сумішшю рідких органічного і неорганічного компонентів. Золь-гель-метод синтезу простий за методикою, базується на доступній і різноманітній сировині, не потребує великих економічних та енергетичних затрат при технологічному формуванні, забезпечує легкість одержання готових виробів заданої форми. Формування гібридних органо-неорганічних композитів (ГОНК), у яких неорганічний компонент вбудовується в полімерну сітку, дає змогу одержати матеріали з більш регулярною структурою. Слід зазначити, що в таких системах можна проводити модифікацію як органічної, так і неорганічної складових, що безумовно впливає на формування структури ГОНК [5].

\*corresponding author: khovanets\_galya@ukr.net

Однак взаємозв'язок вихідних компонентів із властивостями композита має індивідуальний характер і потребує експериментального вивчення. Виникнення міжфазової взаємодії, геометричні обмеження простору полімеризації полімеру, зростання вільного об'єму полімеру при додаванні неорганічного компонента – все це впливає на фізико-хімічні та механічні властивості композитів [6].

Раніше нами проведені дослідження кінетики фотоініційованої полімеризації системи МГФ-9–ТЕОС до глибоких конверсій і термічної стійкості одержаних композитів [7, 8]. Встановлено значення максимальної швидкості полімеризації, конверсії і часу її досягнення та їх залежність від співвідношення МГФ-9:ТЕОС у композиції. З'ясовано, що існує оптимальне співвідношення МГФ-9:ТЕОС, рівне 90:10 об. %, за якого композит характеризується високою термічною стійкістю. Дані, одержані при вивченні кінетики фотополімеризації системи до глибоких конверсій і термічних властивостей композитів, добре корелюють між собою.

### Постановка задачі

Мета роботи – вивчити вплив вмісту ТЕОС на термомеханічну стійкість і деформаційні властивості одержаних органо-неорганічних композитів МГФ-9:ТЕОС та їх молекулярну структуру.

### Матеріали і методи

Для досліджень використовували мономер  $\alpha,\omega$ -диметакрилоїл-(тридиетиленоксидтерефталат) (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.; ортофосфорну кислоту формули  $\text{H}_3\text{PO}_4$  марки х.ч. Мономер очищали змішуванням із попередньо активованим порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і подальшим центрифугуванням.

Об'єктами дослідження були зразки композитів системи МГФ-9:ТЕОС за співвідношень вихідних компонентів (об. %): 80:20 (зразок 1); 90:10 (зразок 2), 95:5 (зразок 3), 97,5:2,5 (зразок 4). Крім того, для порівняння був дослідже-

ний чистий МГФ-9 + IRGACURE 651,2 мол. % (зразок 5). Ці композити були отримані методом фотоініційованої полімеризації з використанням лазерного інтерферометра. Вміст фотоініціатора у всіх випадках становив 2 мол. % з розрахунку на мономер. Розчин фотоініціатора у мономері змішували з попередньо приготованою золь-системою у співвідношенні (мл.)  $\text{ТЕОС}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 2,2:0,36:4,08:0,0072$  відповідно за допомогою магнітної мішалки впродовж 20 хв за кімнатної температури. Отриману композицію МГФ-9-ТЕОС поміщали в скляну пробірку діаметром 9,0 мм, закриту від доступу кисню повітря покривним склом, і піддавали фотоініційованій полімеризації під дією ультрафіолетового опромінення лампи ДРТ-400 інтенсивністю  $48 \text{ Вт/м}^2$  до повного завершення процесу полімеризації. Отримані гібридні полімер-мінеральні композити витримували в сушильній шафі при  $t = 40^\circ\text{C}$  упродовж тижня для повного проходження золь-гель-процесів у полімерній матриці. Зразки для подальших термомеханічних і деформаційних вимірювань мали форму циліндра діаметром 9,0 мм і висотою 10,0 мм.

Термомеханічний аналіз синтезованих зразків МГФ-9-ТЕОС проводили на приладі для визначення теплостійкості полімерних матеріалів “Heckert” (Medingen, Німеччина) в режимі одновісного стиснення під навантаженням  $5,3 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$  і за швидкості нагрівання  $1,5 \text{ К/хв}$ . Деформацію зразка визначали за допомогою нуля-індикатора з точністю 0,01 мм. Температуру зразка під час експерименту вимірювали за допомогою стандартної малоінерційної термомпари ТХК.

Для оцінки деформаційних характеристик композитів системи МГФ-9–ТЕОС було використано параметр так званої поверхневої мікротвердості (конічної точки текучості  $F_p$ ,  $\text{Н/м}^2$ ). Конічну точку текучості визначали на консітометрі Хепплера [9] вдавлюванням у зразок сталюного конуса з кутом вістря  $58^\circ 08'$  під різним навантаженням ( $P$ , Н) протягом 60 с за кімнатної температури і розраховували за формулою

$$F_p = \frac{4 \cdot P \cdot 10^6}{\pi(h + 0,2)^2}, \quad (1)$$

де  $P$  – навантаження на конус, Н;  $h$  – глибина проникнення конуса у зразок, мм.

Похибка вимірювань не перевищувала 5%. Згідно з розрахованими даними було побудовано графічну залежність  $F_p = f(P)$ .

### Результати і їх обговорення

Метод термомеханічного аналізу дає змогу оцінити низку температурних, фізико-механічних і структурно-молекулярних характеристик полімерної матриці, які відображають поведінку композита в умовах комплексного впливу температури та механічного навантаження [10].

На рис. 1 показано результати термомеханічного аналізу композитів МГФ-9-ТЕОС у вигляді залежності відносної деформації  $\varepsilon$  від температури.

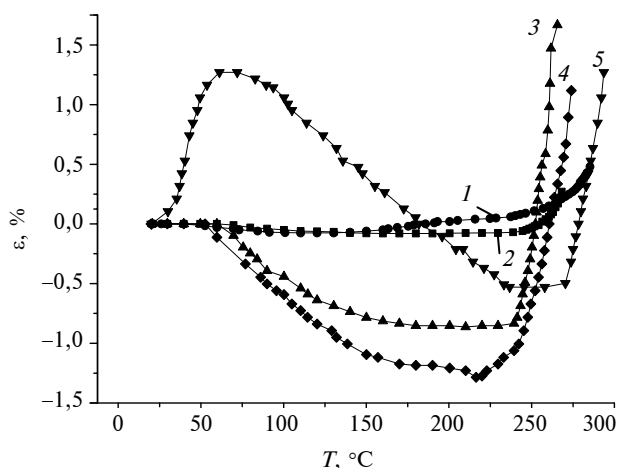


Рис. 1. Термомеханічні криві композитів системи МГФ-9:ТЕОС за співвідношень компонентів, об. %: 1 – 80:20; 2 – 90:10; 3 – 95:5; 4 – 97,5:2,5; 5 – 100:0

Одержані термомеханічні криві (див. рис. 1) загалом мають вигляд, характерний для просторово зшитих полімерів, однак характер ТМА-кривих композитів помітно відрізняється від чистого МГФ-9-полімера. На цих ТМА-кривих можна виділити три характерні для просторово зшитих полімерів температурні ділянки: початкову ділянку склоподібного стану, ділянку ви-

сокоеластичності й заключну ділянку термомеханічної текучості.

Метод ТМА дає змогу визначити характеристичні температури  $T_{\text{скл}}$ ,  $T_{\text{вел}}$  і  $T_{\text{тмт}}$  композитів, а також оцінити фізико-механічні та структурно-молекулярні характеристики композитів у вигляді рівноважного модуля високоеластичності  $E_{\infty}$  (Н/м<sup>2</sup>), молекулярної маси кінетичного сегмента (відрізок макроланцюга між вузлами структурної сітки) композитів  $M_c$  (г/моль) і кількість сегментів (ефективних вузлів зшивання) в одиниці об'єму  $n_c$  (моль/м<sup>3</sup>), розрахунок яких детально описано в [11]. Одержані значення характеристичних параметрів досліджених органо-мінеральних композитів наведено в таблиці.

Початкова ділянка термомеханічної кривої, для якої характерним є різке наростання деформації у вузькому діапазоні температур, що є результатом розторможування рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці ( $\alpha$ -релаксацийний процес), відповідає структурному переходу полімерів зі склоподібного стану у високоеластичний (див. рис. 1, крива 5). Водночас введення неорганічного компонента в систему призводить до появи спадаючої гілки ТМА-кривої та зміщення її в область вищих температур. Від'ємні значення  $\varepsilon$  для досліджуваних зразків вказують на наявність внутрішніх напружень, величина яких є вищою за прикладене зовнішнє навантаження, що пов'язано насамперед із методом приготування зразків у блоці для проведення ТМА-аналізу. Тому при нагріванні до температури розм'якшення полімеру ці внутрішні напруження релаксують, а розміри зразків збільшуються. Оскільки з підвищенням температури високоеластична деформація полімеру відбувається незалежно чи під дією зовнішніх факторів, чи в результаті дії внутрішніх сил, то екстраполяцією лінійного відрізка цієї ділянки на температурну вісь можна визначити температуру склування полімеру  $T_{\text{скл}}$  [10].

Таблиця. Термомеханічні властивості та структурно-молекулярні параметри композитів, синтезованих на основі системи МГФ-9-ТЕОС

МГФ-9:ТЕОС		$T_{\text{скл}}$ , °C	$T_{\text{вел}}$ , °C	$T_{\text{тмт}}$ , °C	$E_{\infty} \cdot 10^{-8}$ , Н/м <sup>2</sup>	$M_c$ , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>
Зразок	% об.						
1	80:20	45	116	261	4,90	24,34	50,53
2	90:10	60	130	252	6,43	19,06	64,01
3	95:5	61	129	246	0,68	178,33	6,79
4	97,5:2,5	54	145	242	0,48	271,37	4,61
5	Чистий МГФ-9	32	57	264	0,35	289,12	4,25

Відомо, що  $T_{\text{скл}}$  наповненої системи визначається концентрацією вузлів зшивки, вкладом міжфазових шарів і фізичним структуруванням полімерної системи під дією наповнювача. Як видно з отриманих результатів, введення неорганічного компонента в систему приводить до значного зростання температури склування порівняно з чистим полімером (від 32 до 57 °С для системи із вмістом ТЕОС 2,5 об. %). Це можна пояснити фізичним структуруванням полімерної системи з малою концентрацією наповнювача (2,5 об. % ТЕОС). За мікрогетерогенною концепцією радикальної полімеризації полімер МГФ-9 характеризується зернистою структурою, в якій полімерні зерна зв'язані між собою в єдину каркасну структуру або водневими зв'язками, або окремими молекулами мономеру [12]. Така структура характеризуватиметься певною дефектністю. При введенні невеликої кількості неорганічного компонента відбувається вбудова його саме в дефектні та слабкозшиті ділянки полімерної матриці [5, 13]. Таким чином, зменшення дефектності самої матриці, зростання впорядкованості та щільності дефектних зон приводить до зростання жорсткості структури отвердненого полімеру та гальмування швидкості  $\alpha$ -релаксаційних процесів у полімерній матриці. Одночасно спостерігається зменшення довжини міжвузлового сегмента полімерної матриці з 289 до 271 г/моль і зростання значення модуля високоеластичності, що також свідчить про появу "ближнього" порядку в структурі.

Збільшення кількості ТЕОС у системі до 5 об. % незначною мірою змінює термомеханічні властивості композита. Спостерігається подальше зростання модуля високоеластичності та зменшення довжини міжвузлового сегмента композита, підвищення температур склування ( $T_{\text{скл}}$ ) і термотекучості ( $T_{\text{тмт}}$ ), але температура високоеластичності композита ( $T_{\text{вел}}$ ) зменшується.

Подальше зростання концентрації неорганічного компонента до 10 об. % стабілізує температуру склування та високоеластичності композита, однак при цьому спостерігається різке зростання значення модуля високоеластичності (з  $6,38 \cdot 10^7$  до  $6,43 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>) і зменшення на порядок молекулярної маси кінетичного сегмента ( $M_c = 19,06$  г/моль). Такі зміни параметрів, ймовірно, вказують на утворення тривимірної сітки неорганічного компонента, що спричиняє помітне посилення жорсткості полімерної матриці. За високих ступенів наповнення неор-

ганічного компонента (вміст ТЕОС 20 об. %) відбувається розшарування утворених фаз, що на фоні подальшого зростання значення модуля високоеластичності та зменшення молекулярної маси кінетичного сегмента приводить до зниження температур склування та високоеластичності композита (до  $T_{\text{скл}} = 45$  °С і  $T_{\text{вел}} = 116$  °С).

Одночасне зростання ступеня зшивки полімеру при збільшенні концентрації неорганічного компонента веде до обмеження рухливості кінетичних елементів полімерної матриці і, відповідно, до послаблення внутрішніх напружень системи, підтвердженням чого є зменшення величини деформації зразків залежно від вмісту неорганічного компонента (див. рис. 1, криві 1, 2).

Горизонтальна ділянка ТМА-кривої – це область пружної (високоеластичної) деформації. Поведінка композитів сильно залежить від наявності в системі неорганічного компонента. Для зразка чистого мономеру для цієї області при підвищенні температури спостерігається пониження відносної деформації аж до зміни знака, що пов'язано із впливом температури на зернисту структуру полімерної матриці. Підвищення температури приводить до послаблення зв'язків між окремими густосітчастими полімерними зернами, посилення їх рухливості та поступового зменшення внутрішніх напружень полімерного ланцюга в окремих зернах, що і викликає різке зростання опору полімерної матриці зовнішньому навантаженню [12, 14].

Поява неорганічного компонента змінює характер ділянки високоеластичності композита. Наявність вираженого плато високоеластичності характерне для просторово структурованих полімерів, тобто поява цієї області спричинена формуванням просторової сітки, яка блокує рухливість макромолекул полімеру (див. рис. 1, крива 2). Протяжність плато вказує на зростання жорсткості каркасу, який стримує перехід полімерної матриці у в'язкоплинний стан. Це корелюється зсувом значення  $T_{\text{тмт}}$  у бік вищих температур при зростанні кількості неорганічної фази з 2,5 до 20 об. %. Скачкоподібний ріст деформації на ТМА-кривій для композита з максимальним вмістом неорганічного компонента (див. рис. 1, крива 1) пов'язаний насамперед із мікророзшаруванням утворених фаз, руйнування зв'язків у яких відбувається за різних температур. Тобто деформація у діапазоні температур 100–200 °С відповідає розм'якшенню полімерної складової композита за

температур вище 200 °С – частковому руйнуванню неорганічної сітки.

За температур понад 230–250 °С спостерігається різке наростання деформації у вузькому температурному інтервалі, що відповідає області незворотних деформацій, текучості композита, пов'язаних із руйнуванням не тільки міжланцюгових зв'язків, а й з руйнуванням макромолекул. Це область термомеханічної текучості полімерної матриці, а значення  $T_{\text{ТМТ}}$  є критерієм деформаційної термічної стійкості полімерного композита під механічним і температурним навантаженням. Як показали результати, для композитів збільшення кількості неорганічної фази приводить до зростання  $T_{\text{ТМТ}}$ , що вказує на зростання ролі неорганічної складової у композиті. Високе значення  $T_{\text{ТМТ}}$  для чистого полімеру (зразок 5) можна пояснити процесом дополімеризації, що відбувається під дією температури за рахунок підвищення рухливості мономерних прошарків і зерен полімеру [12, 15].

Одержані результати показали, що на властивості композитів на основі неорганічних та органічних просторово зшитих полімерів впливає фактор структури утвореного композита. Для складного ефіру  $\alpha, \omega$ -диметакрилоїл (триетиленоксидтерефталат) МГФ-9 наявність карбонільних груп у ланцюгу приводить до утворення слабких водневих зв'язків між органічним і неорганічним компонентами системи [6]. Таким чином, залежно від співвідношення компонентів у вихідній суміші при утворенні композита може виникнути структура, в якій органічні молекули будуть включені у неорганічні сітки гелю, що формується, або навпаки – неорганічні молекули чи їх агломерати будуть захоплені в органічні макроструктури [7].

Можна припустити, що при введенні малої кількості ТЕОС (2,5 об. %) у полімерну матрицю утворюється структура, в якій неорганічний компонент вбудовується у полімерну матрицю у вигляді наночастинок. Оскільки вбудова відбувається насамперед у мікрообластях із меншою щільністю – дефектних і слабозшитих зонах, то це приводить до зменшення дефектності полімерної матриці, впорядкованості дефектних зон та їх ущільнення, в результаті чого і спостерігається покращення фізико-хімічних властивостей системи. Тобто наявність невеликої кількості неорганічного компонента має армувальний вплив на властивості полімеру і сприяє ефекту малих добавок [5, 13], прак-

тично не впливаючи на процес полімеризації полімеру.

Зростання кількості неорганічної складової до 5 об. % приводить до зміни термомеханічної стійкості композита. Це можна пояснити можливим виділенням неорганічної компоненти в окрему фазу у вигляді кластерів [16], що приводить до утворення перехідної неупорядкованої органо-силікатної структури. Наявність неорганічного компонента може також перешкоджати монолітизації полімеру, що пояснює зменшення температури термомеханічної текучості порівняно з чистим МГФ-9.

При зростанні кількості ТЕОС до 10 об. % (зразок 2) у структурі відбувається утворення просторово зшитої сітки неорганічного компонента, реалізується так звана взаємопроникна структура, що характеризується високим рівнем упорядкованості системи. Ріст регулярності будови ланцюгів кополімерів приводить до посилення взаємодії притягування елементів макромолекулярного клубка, що сприяє збільшенню його густини і, як наслідок, підвищенню термостійкості композита [17].

Для зразків із максимальною кількістю неорганічної фази структура характеризується розшаруванням фаз, що призводить до пониження термостійкості композита.

Важливою фізичною характеристикою полімерних композитів, яка істотною мірою визначає можливість практичного використання їх як конструкційних матеріалів, є їх здатність протидіяти процесам необоротної пластичної деформації під дією прикладеного механічного навантаження, зберігати форму та розміри зразка. Для оцінки міцності одержаних композитів було визначено кінчну точку текучості, яка є мірою мікротвердості просторово зшитих полімерних матриць і залежить від природи, структури, щільності полімерних ланцюгів.

Типова залежність мікротвердості композита МГФ-9:ТЕОС = 80:20 (об. %) від навантаження ( $P$ ) зображена на рис. 2.

Загалом мікротвердість зразка залежить від прикладеного навантаження і описується, як правило, кривою з максимумом. За деякого навантаження  $F_p$  досягає максимального значення, яке і береться для оцінки мікротвердості досліджених композитів. При подальшому зростанні прикладеного навантаження мікротвердість знижується, що пов'язано з необоротним руйнуванням полімерної матриці – “зразок пливе”.

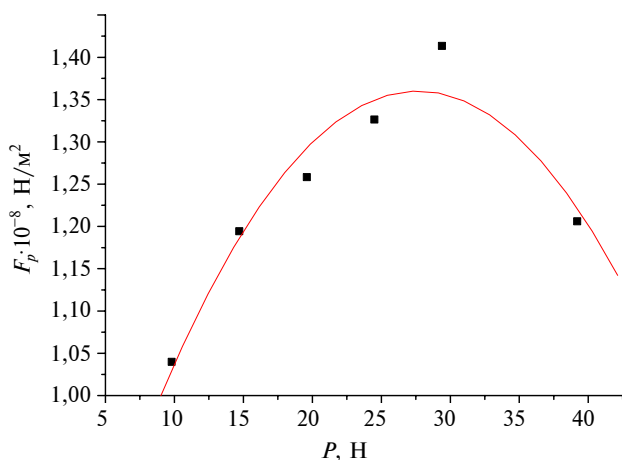


Рис. 2. Залежність мікротвердості від навантаження для зразка 1; ■ – МГФ-9:ТЕОС = 80:20 (об. %); — – Polynomial fit of Data 1

Розраховані значення мікротвердості залежно від складу композитів у системах МГФ-9–ТЕОС при сталому навантаженні  $P = 24,5$  Н подано на рис. 3.

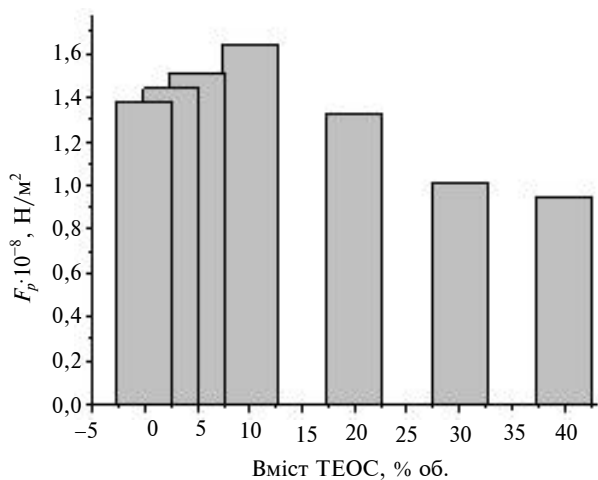


Рис. 3. Залежність мікротвердості від складу композитів при сталому навантаженні  $P = 24,5$  Н

### Список літератури

1. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокмпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез, свойства, применение // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. – 2003. – 1, № 1. – С. 9–83.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
3. Мішуров Д.О., Авраменко В.Л., Бровко О.О. Нанокмполити на основі полімерів і шаруватих силікатів // Полімерний журнал. – 2013. – 35, № 3. – С. 217–230.
4. Основы золь-гель технологии наноструктурированных оксидных и гибридных органо-неорганических материалов / К.М. Сухой, О.А. Шилова, В.А. Мошников и др. – Днепропетровск: ГВУЗ “УГХТУ”, 2011. – 227 с.
5. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокмполиты // Успехи химии. – 2000. – 69, № 1. – С. 60–89.
6. Hua Z., Shishan W., Jian S. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications // Chem. Rev. – 2008. – 108, № 9. – P. 3893–3957.

Аналіз одержаних результатів засвідчує, що значення мікротвердості для чистого МГФ-9 становить  $1,38 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>. При незначному вмісті неорганічного компонента в композиті (2,5–5 %) мікротвердість зростає до  $1,44 \cdot 10^8$  і  $1,51 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup> відповідно. За співвідношення МГФ-9:ТЕОС = 90:10 (об. %) спостерігається максимальне значення мікротвердості –  $1,64 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>. Подальше збільшення вмісту ТЕОС знижує величину мікротвердості до  $1,33 \cdot 10^8$ ,  $1,02 \cdot 10^8$  і  $0,95 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup> відповідно. Ці дані добре корелюють із результатами, одержаними при вивченні термомеханічних властивостей композитів.

### Висновки

У роботі показано, що в органо-неорганічних композитах системи МГФ-9–ТЕОС введення неорганічного наповнювача ТЕОС у матрицю полімеру МГФ-9 сприяє зростанню термомеханічної стабільності матеріалу. При цьому встановлено вплив вмісту неорганічної компоненти на термомеханічну стійкість і міцність композицій. Визначено, що для забезпечення максимальної термостійкості та міцності досліджуваного органо-неорганічного композита МГФ-9–ТЕОС вміст неорганічної фази має становити 10 об. %.

Склад і методика приготування цього органо-неорганічного композита дають змогу використовувати його як захисне покриття, зокрема для сонячних колекторів, і як основу для виготовлення провідних мембран для паливних елементів. Це робить перспективними і актуальними подальші дослідження таких композитів на основі системи диметакрилат–тетраетоксисилан.

7. Хованець Г., Медведєвських Ю., Закордонський В. Кінетичні особливості фотоініційованої полімеризації при синтезі полімер-кремнеземних композитів // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хімічна. – 2015. – 56, ч. 2. – С. 371–376.
8. Термічна стійкість органо-неорганічних нанокompозитів на основі системи диметакрилат-тетраетоксисилан та їхні кінетичні особливості / Г.І. Хованець, О.Ю. Макидо, В.В. Кочубей, Ю.Г. Медведєвських // Полімерний журнал. – 2016. – 38, № 3. – С. 211–217.
9. Закордонський В.П., Марковська Р.П., Українець А.М. Методичні вказівки до вивчення реології полімерів. – Л.: ЛДУ, 1988. – 16 с.
10. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
11. Хованець Г., Медведєвських Ю., Закордонський В. Синтез та термомеханічні властивості полімер-кремнеземних композитів // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хімічна. – 2014. – 55, ч. 2. – С. 432–441.
12. Хованець Г.І. Кінетичні закономірності фотоініційованої кополімеризації моно- і ди(мет)акрилатів до глибоких конверсій: Дис. ... канд. хім. наук. – Л., 2009. – 140 с.
13. Жильцова С. Епоксидно-силоксанові нанокompозити ангідридного тверднення, одержані з використанням золь-гель методу // Вісник Донецьк. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. – 2014. – 1. – С.144–151.
14. Закордонський В.П., Аксментьєва Е.И., Мартынюк Г.В. Термохимические и кинетические особенности отверждения эпоксидно-аминных покрытий в присутствии наполнителей // Композиц. полимерн. материалы. – 1989. – 43, № 25. – С. 25–29.
15. Закордонський В., Складанюк Р., Тиховецький А. Процеси формування та термомеханічні властивості наповнених епоксидних полімерів // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хімічна. – 2003. – 43. – С. 190–198.
16. Долбин И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели. – М.: Академия естествознания, 2007. – 328 с.
17. Получение нанокompозитов гидролизом алкоксисиланов в матрице полипропилена / С.С. Иванчев, А.М. Меш, Н. Райхельт и др. // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2002. – 44, № 6. – С. 996–1002.

## References

- [1] O.A. Shylova and B.B. Shylov, “Nanocomposite oxide and hybrid organo-inorganic materials obtained by the sol-gel method. Synthesis, properties, application”, *Nanosystems. Nanomaterials. Nanotechnologies*, vol. 1, no. 1, pp. 9–83, 2003 (in Russian).
- [2] Ch. Pul and F. Ouens, *Nanotechnology*. Moscow, Russia: Tehnosfera, 2006 (in Russian).
- [3] K.M. Suhoj *et al.*, *Fundamentals of Sol-Gel Technology of Nanostructured Oxide and Hybrid Organic-Inorganic Materials*. Dnipropetrovsk, Ukraine: GVUZ UGHTU, 2011 (in Russian).
- [4] D.O. Mishurov *et al.*, “Nanocomposites based on polymers and layered silicates”, *Polimernyj Zhurnal*, vol. 35, no. 3, pp. 217–230, 2013 (in Ukrainian).
- [5] A.D. Pomogajlo, “Hybrid polymer-inorganic nanocomposites”, *Uspehi Himii*, vol. 69, no. 1, pp. 60–89, 2000 (in Russian).
- [6] Z. Hua *et al.*, “Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications”, *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 9, pp. 3893–3957, 2008. doi: 10.1021/cr068035q
- [7] G. Hovanec' *et al.*, “Kinetic features of photoinitiated polymerization in the synthesis of polymer-silica composites”, *Visnyk L'vivskogo Universytetu. Ser. Khimichna*, vol. 56, no. 2, pp. 371–376, 2015 (in Ukrainian).
- [8] G.I. Hovanec' *et al.*, “Thermal stability of organic-inorganic nanocomposites based on the dymethacrylate-tetraethoxysilane system and their kinetic features”, *Polimernyj Zhurnal*, vol. 38, no. 3, pp. 211–217, 2016 (in Ukrainian).
- [9] V.P. Zakordons'kyj *et al.*, *Methodical Instructions for the Study of Polymer Rheology*. L'viv, SU: LDU, 1988 (in Ukrainian).
- [10] B.Ja. Tejtel'baum, *Thermomechanical Analysis of Polymers*. Moscow, SU: Nauka, 1979 (in Russian).
- [11] G. Hovanec' *et al.*, “Synthesis and thermomechanical properties of polymer-siliceous composites”, *Visnyk L'vivskogo Universytetu. Ser. Khimichna*, vol. 55, no. 2, pp. 432–441, 2014 (in Ukrainian).
- [12] G.I. Hovanec', “Kinetic regularities of photoinitiated polymerization of mono- and di(meth)acrylates to deep conversions”, Ph.D. dissertation, Dept. PhChFF, InPOCC NAS of Ukraine, L'viv, Ukraine, 2009 (in Ukrainian).
- [13] S. Zhyl'cova, “Epoxy-siloxane nanocomposites of anhydrite hardening, retained by the sol-gel method”, *Visnyk Doneckogo Universytetu. Ser. A. Pryrodnychi Nauky*, vol. 1, pp. 144–151, 2014 (in Ukrainian).
- [14] V.P. Zakordonskyj *et al.*, “Thermochemical and kinetic features of epoxy-amine coating curing with fillers”, *Kompozicionnye Polimernye Materialy*, vol. 43, no. 25, pp. 25–29, 1989 (in Russian).
- [15] V. Zakordonskyj *et al.*, “Forming processes and thermomechanical properties of filled epoxy polymers”, *Visnyk L'vivskogo Universytetu. Ser. Khimichna*, vol. 43, pp. 190–198, 2003 (in Ukrainian).
- [16] Y.V. Dolbyn *et al.*, *Structural Stabilization of Polymers: Fractal Models*. Moscow, Russia: Akademija Estestvoznaniya, 2007 (in Russian).
- [17] C.S. Yvanchev *et al.*, “Preparation of nanocomposites by hydrolysis of alkoxy silanes in a polypropylene matrix”, *Vysokomolekuljarnye Soedinenija. Ser. A*, vol. 44, no. 6, pp. 996–1002, 2002 (in Russian).

Г.І. Хованець, О.Ю. Макидо, Ю.Г. Медведевських

#### ТЕРМОМЕХАНІЧНІ І ДЕФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ДИМЕТАКРИЛАТ–ТЕТРА-ЕТОКСИСИЛАН

**Проблематика.** Виникнення міжфазової взаємодії, геометричні обмеження простору полімеризації полімеру, зростання вільного об'єму полімеру при додаванні неорганічного компонента – все це впливає на фізико-хімічні та механічні властивості композитів. Однак взаємозв'язок вихідних компонентів із властивостями композита має індивідуальний характер і потребує експериментального вивчення.

**Мета досліджень.** Дослідження впливу складу гібридних органо-неорганічних композитів (ГОНК) на основі системи  $\alpha, \omega$ -диметакрилоїл (тридиетиленоксидтерефталат) (МГФ-9)–тетраетоксисилан (ТЕОС) на їх термомеханічні і деформаційні властивості та молекулярну структуру.

**Методика реалізації.** Полімер-кремнеземні композити отримували методом фотоініційованої полімеризації у блоці з використанням лазерного інтерферометра та золь-гель-методом. Термомеханічний аналіз проводили на приладі для визначення теплостійкості полімерних матеріалів "Heckert" і розраховували значення характеристичних параметрів досліджених композитів системи МГФ-9–ТЕОС. Деформаційні властивості композитів визначали на консистометрі Хепплера, розраховуючи параметр поверхневої мікротвердості (конічної точки текучості).

**Результати дослідження.** Підтверджено залежність деформаційних і термомеханічних властивостей композитів від співвідношення органічної та неорганічної складових системи.

**Висновки.** Введення неорганічного наповнювача в матрицю полімеру сприяє покращенню термомеханічних і деформаційних властивостей композитів. Максимальні термомеханічну стійкість і міцність має композит МГФ-9:ТЕОС = 90:10 % об.

**Ключові слова:** органо-неорганічний композит; золь-гель-синтез; фотоініційована полімеризація; термомеханічний аналіз; мікротвердість.

Г.И. Хованец, Е.Ю. Макидо, Ю.Г. Медведевских

#### ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИМЕТАКРИЛАТ–ТЕТРАЭТОКСИСИЛАН

**Проблематика.** Возникновение межфазного взаимодействия, геометрические ограничения пространства полимеризации полимера, рост свободного объема полимера при добавлении неорганического компонента – все это влияет на физико-химические и механические свойства композитов. Однако взаимосвязь исходных компонентов со свойствами композита носит индивидуальный характер и требует экспериментального изучения.

**Цель исследования.** Исследование влияния состава гибридных органо-неорганических композитов (ГОНК) на основе системы  $\alpha, \omega$ -диметакрилоил (тридиетиленоксидтерефталат) (МГФ-9)–тетраэтоксисилан (ТЭОС) на их термомеханические и деформационные свойства и молекулярную структуру.

**Методика реализации.** Полимер-кремнеземные композиты получали методом фотоиницированной полимеризации в блоке с использованием лазерного интерферометра и золь-гель-методом. Термомеханический анализ проводили на приборе для определения теплостойкости полимерных материалов "Heckert" и рассчитывали значения характеристических параметров исследованных композитов системы МГФ-9–ТЭОС. Деформационные свойства композитов определяли на консистометре Хепплера, рассчитывая параметр поверхностной микротвердости (конической точки текучести).

**Результаты исследования.** Подтверждена зависимость деформационных и термомеханических свойств композитов от соотношения органической и неорганической составляющих системы.

**Выводы.** Введение неорганического наполнителя в матрицу полимера способствует улучшению термомеханических и деформационных свойств композитов. Максимальные термомеханическую устойчивость и прочность имеет композит МГФ-9:ТЭОС = 90:10 об. %.

**Ключевые слова:** органо-неорганический композит; золь-гель-синтез; фотоиницированная полимеризация; термомеханический анализ; микротвердость.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції  
28 квітня 2017 року