

УДК 541.64; 544.4; 544.526:542.952.6

## Фізико-хімічні та механічні властивості органо-неорганічних композитів

Г.І. Хованець<sup>1</sup>, Ю.Г. Медведєвських<sup>1</sup>, В.П. Закордонський<sup>2</sup>, В.В. Кочубей<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

За, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

6, вул. Кирила і Мефодія, Львів, 79005, Україна

<sup>3</sup> Національний університет “Львівська політехніка”

12, вул. С. Бандери, Львів, 79013, Україна

*Досліджено вплив складу гібридних органо-неорганічних композитів (ГОНК) на основі системи 2-гідроксиетилметакрилат (ГЕМА) – тетраетоксисилан (ТЕОС) на їхні фізико-хімічні і механічні властивості та на параметри їхньої молекулярної структури. Дані, отримані при вивченні мікротвердості термомеханічних та термічних властивостей композитів, добре корелюються між собою. З'ясовано, що за малих добавок неорганічного компонента (2,5 і 5,0 % об.) його фаза, яка утворюється у вигляді наночастинок, більш сумісна з фазою органічного компонента і композит має покращені властивості.*

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

Протягом останніх років інтенсивно досліджується новий клас функціональних матеріалів багатоцільового використання – гібридні органо-неорганічні композити (ГОНК). Такі системи мають нові унікальні властивості внаслідок формування специфічної структури, які можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічних і неорганічних компонентів системи та умов проведення синтезу. Ці матеріали поєднують властивості неорганічних частинок (механічну міцність, модуль пружності, теплостійкість, струмопровідність тощо) з властивостями органічних полімерних матриць (здатністю до переробки, в'язкопружністю, термостійкістю, стійкістю до агресивних середовищ, оптичною прозорістю тощо) [1–6]. ГОНК перспективні як захисні покриття [2], полімерні електроліти [3], мембрани [4] для використання їх в медицині, оптиці [5], в мікроелектроніці [6] і т.д. Однак, взаємозв'язок вихідних компонентів із властивостями нанокompозиту має індивідуальний характер і потребує експериментального вивчення.

Один із відомих методів отримання органо-неорганічних наноматеріалів – золь-гель технологія з використанням як прекурсорів алкохолів або інших похідних Ti, Si, Al, Zr, Zn, Sr, Ge [7] та індивідуальних полімерів як органічної матриці [1–7]. Золь-гель метод синтезу простий за методикою, базується на доступній і різноманітній сировині, не потребує великих економічних

та енергетичних затрат при технологічному формуванні. Формування ГОНК, в яких неорганічний компонент вбудовується в полімерну сітку, дає змогу отримати матеріали з більш регулярною структурою. Слід зазначити, що в таких системах можна модифікувати як органічну, так і неорганічну складові, що безумовно впливає на формування структури ГОНК [8].

У роботі [9] нами методами золь-гель синтезу та фотоініційованої полімеризації отримано полімеркремнеземні композити на основі системи 2-гідроксиетилметакрилат (ГЕМА) – тетраетоксисилан (ТЕОС) у широкому діапазоні зміни складу системи. Досліджено кінетику фотоініційованої полімеризації отриманих композитів до глибоких конверсій залежно від часу гелеутворення та вплив складу ГОНК на перебіг процесу. Встановлено, що синтезовані полімерні композити системи ГЕМА–ТЕОС, незалежно від співвідношення компонентів, прозорі, міцні, еластичні, однорідні за структурою, мають високу адгезію до різних матеріалів та електропровідність (після допування зразків 10 %-вим розчином  $H_3PO_4$  впродовж години), прості та легкі при виготовленні матеріалів заданої форми і можуть бути використані в різних галузях промисловості (від медицини до телекомунікаційних технологій).

Тому завданням цієї роботи є дослідження впливу складу синтезованих композитів системи ГЕМА–ТЕОС на їхні фізико-хімічні і механічні властивості та параметри

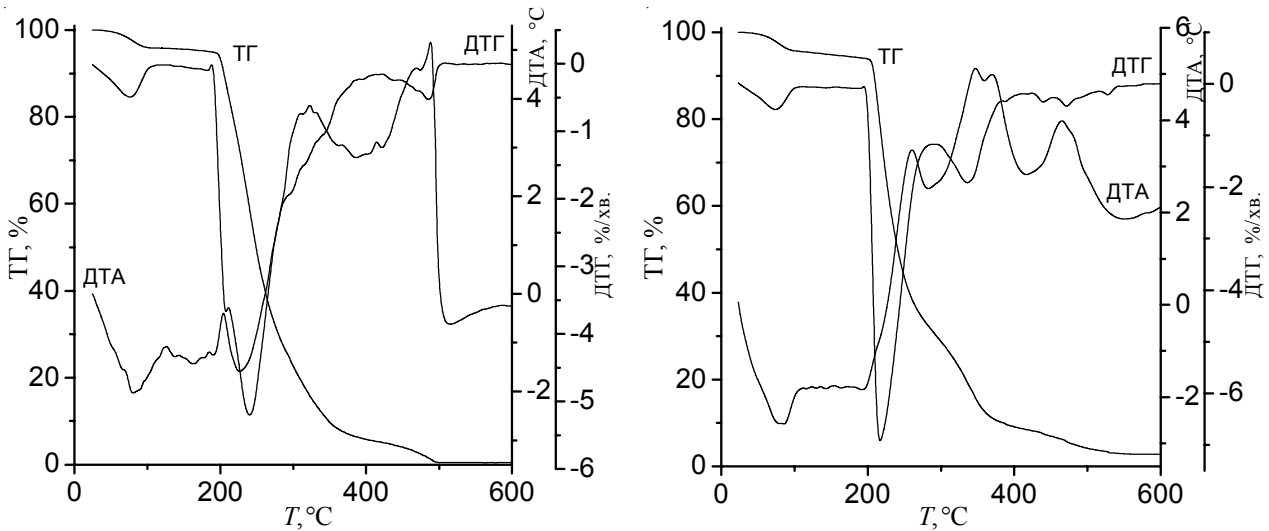


Рис. 1. Термограми зразків 1 (а) і 5 (б)

їхньої молекулярної структури.

Для досліджень використовували: мономер 2-гідроксиетилметакрилат (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."

Зразки для фізико-хімічних і механічних досліджень готували із вихідних рідких систем ГЕМА : ТЕОС за співвідношень вихідних компонентів (% об.): чистий ГЕМА+IR 651, 2 % мол. (зразок 1); 97,5:2,5 (зразок 2); 95:5 (зразок 3); 90:10 (зразок 4); 80:20 (зразок 5) [9]. Спочатку готували композицію мономер + фотоініціатор, 2 % мол. Окремо готували золь-гель систему за співвідношення (мл.) 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. Потім змішували отримані системи, перемішуючи за допомогою магнітної мішалки впродовж 20 хв. за кімнатної температури. Отриману фотокомпозицію дозували на керамічну підкладку, закриту від доступу кисню повітря покривним склом, і піддавали фотоініційованій полімеризації за інтенсивності УФ-опромінення  $48 \text{ Вт/м}^2$  до повного завершення процесу полімеризації. Отримані зразки витримували у сушильній шафі за  $T = 40^\circ\text{C}$  впродовж тижня для повного перебігу золь-гель процесів у полімерній матриці та подрібнювали до порошкоподібного стану за допомогою вібраційного млина МЛШ КМ1.

Термічне дослідження порошоків композитів системи ГЕМА–ТЕОС проводили на дериватографі Q-1500D системи F.Paulik, J. Paulik, L. Erdey з реєстрацією аналітичних сигналів за допомогою комп'ютера в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання композитів  $5^\circ\text{C/хв}$  в атмосфері повітря. Маса зразка становила 200 мг. Еталонною речовиною був оксид алюмінію. Дослідження проводили в діапазоні температур 20 – 600 °С. Результати термолізу для прикладу подані на рис. 1.

Термограми – це сукупність кривих ТГ, ДТГ і ДТА.

Криві ТГ і ДТГ відображають зміну втрати маси зразка та швидкість її зміни, а крива ДТА – зміну різниці температур зразка та інертної речовини і характеризує тип та величину теплового ефекту (рис. 1). На рис. 2 і 3 наведено порівняння кривих ТГ, ДТГ і ДТА досліджених зразків.

Схожий вигляд кривих свідчить про подібність механізму термолізу досліджених зразків.

У температурному інтервалі 20–205 °С на кривих ДТА з'являється ендотермічний ефект, який супроводжується незначною втратою маси зразків і відповідає виділенню легких компонентів, що входять до складу композитів, та початку розм'якшення зразків. При цьому в зразках 2 і 3 екстремуми на кривих ДТА зміщені в область вищих температур, ймовірно, за рахунок більш рівномірного розподілу органічної і неорганічної складових композитів, утворення додаткових вузлів зшивання та збільшення щільності упаковки полімерної матриці.

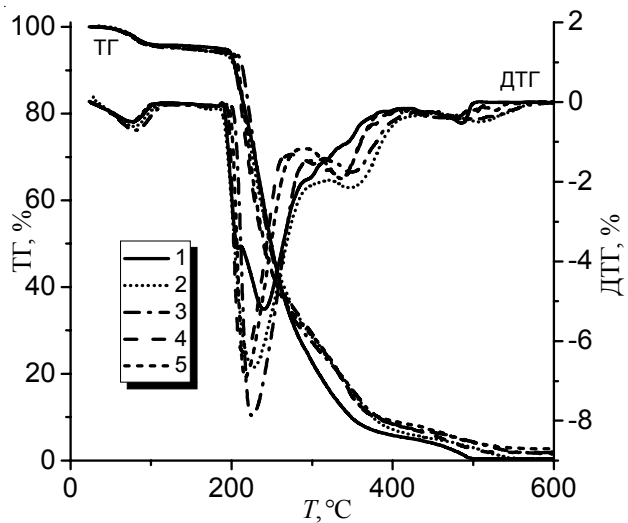


Рис. 2. Порівняння кривих ТГ та ДТГ зразків

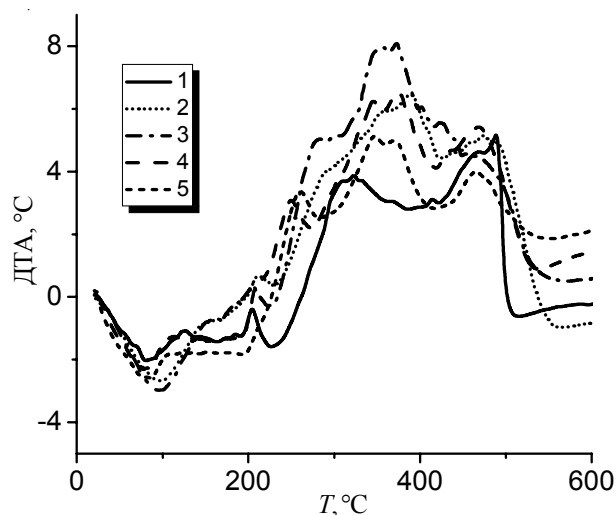


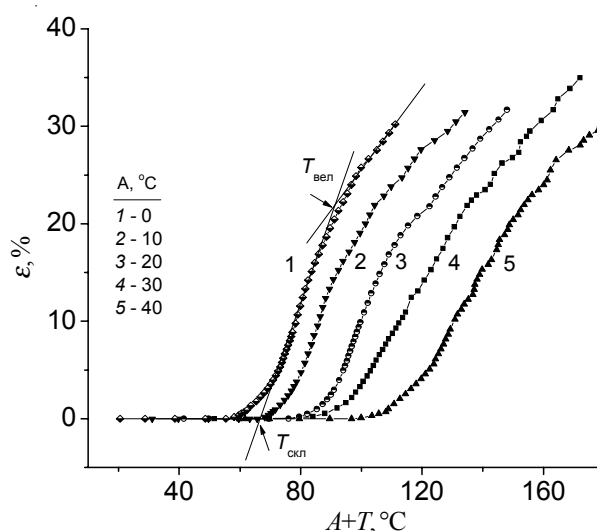
Рис. 3. Порівняння кривих ДТА зразків

Інтенсивна втрата маси зразків, яку спостерігали на кривих ТГ у температурному інтервалі 190–305 °С, супроводжується появою основного екстремуму на кривих ДТГ та відповідає одночасному перебігу процесів термічної і термоокисної деструкції органічної складової композитів. Зразки 2 і 3 з невеликим вмістом неорганічної складової (2,5 і 5,0 % об.) порівняно з іншими зразками відзначаються підвищеною термостійкістю. Температура початку деструкції цих зразків і максимуми екстремумів кривих ДТГ зразка 2 (227 °С) та зразка 3 (226 °С) зміщені в область вищих температур. За температур, вище 250 °С, на кривих ТГ втрата маси ГЕМА стає меншою, ніж у композитах з ТЕОС, за рахунок того, що неорганічна фаза не витрачається.

Такий характер впливу неорганічної фази на властивості композитів системи ГЕМА–ТЕОС можна, на нашу думку, пояснити так званим ефектом малих додавок [10], суть якого полягає в тому, що при введенні незначних кількостей наповнювача його частинки розподіляються в полімерній матриці в мікрообластях з меншою щільністю – дефектних і слабкозшитих зонах. Це приводить до пониження дефектності полімерної матриці за рахунок “довпорядкування” дефектних зон, їх ущільнення і, як наслідок, до покращення термічних і фізико-механічних властивостей композиту. Подальше збільшення концентрації неорганічної фази в системі призводить до розрихлення структури композитів і погіршення їхніх властивостей.

За температур, вищих 272 °С, відбувається згорання залишків термоокисної деструкції зразків і піролітичних залишків композитів. Цей процес супроводжується повною втратою маси зразків (та яскравими екзоэффектами на кривих ДТА).

Слід також відмітити, що, згідно з даними ТГ, повної деструкції зазнають зразки 1 і 2, досягаючи температури 500 і 550 °С відповідно. Тоді як для зразків 3, 4 і 5 у межах цього температурного інтервалу ступінь деструкції становить ~98 %.


 Рис. 4. Термомеханічні криві зразків. Для більшої наглядності криві 2–5 зміщені по осі абсцис щодо кривої 1 на величину  $A$ 

Для вивчення термомеханічних властивостей композитів ГЕМА : ТЕОС зразки виготовляли шляхом пресування попередньо прогрітого у пресформі за  $T = 110$  °С порошкоподібного органо-неорганічного композита під тиском 150 атм і залишали для охолодження до кімнатної температури. Для зняття внутрішніх напружень зразки після пресування витримували в шафі за  $T = 80$  °С протягом 10 год.

ТМА-криві знімали на модифікованому приладі для визначення теплостійкості полімерів (Neskert, НДР) у режимі одновісного стиснення під навантаженням  $5,3 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> за швидкості нагрівання 1,5 °С/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 термопари ТХК.

На рис. 4 показано результати термомеханічного аналізу композитів ГЕМА/ТЕОС у вигляді залежності відносної деформації  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = \Delta h / h_0$ , де  $\Delta h$  – деформація зразка;  $h_0$  – початковий розмір зразка) від температури.

На ТМА-кривих досліджених органо-мінеральних композитів чітко ідентифікується типова для полімерів початкова крута висхідна ділянка, яка відповідає структурному переходу полімерного композита зі склоподібного у високоеластичний стан –  $\alpha$ -релаксаційний процес, і пов'язана з розгальмуванням рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці під дією температури [11]. Екстраполяцією цієї ділянки ТМА-кривої на  $T$ -вісь можна визначити одну із важливих структурно-релаксаційних характеристик полімеру – температуру склування ( $T_{\text{скл}}$ ). Температуру переходу в високоеластичний стан ( $T_{\text{вел}}$ ) визначали як точку перетину прямолінійного відрізка, який збігається з ділянкою

Таблиця. Термомеханічні властивості та структурно-молекулярні параметри композитів, синтезованих на основі систем ГЕМА–ТЕОС

Композиції, % об.	$T_{\text{скл}},$ °C	$T_{\text{вел}},$ °C	$E_{\infty} \cdot 10^{-6},$ Н/М <sup>2</sup>	$M_c \cdot 10^{-3},$ г/моль	$\nu \cdot 10^{-3},$ моль/М <sup>3</sup>
ГЕМА:ТЕОС=80:20	74	110	2,22	5,362	0,188
ГЕМА:ТЕОС=90:10	64	105	2,43	4,817	0,207
ГЕМА:ТЕОС=95:5	65	88	3,34	3,329	0,300
ГЕМА:ТЕОС=97,5:2,5	65	86	3,12	3,564	0,282
ГЕМА+IR 651, 2 % мол.	67	91	2,72	4,122	0,242

термомеханічної кривої, що відповідає переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний, з прямолінійним відрізком області високоеластичності. Точність оцінки  $T_{\text{скл}}$  та  $T_{\text{вел}}$  становить  $\pm 2$  °C.

Крім характеристичних температур  $T_{\text{скл}}$  і  $T_{\text{вел}}$  полімеру, метод ТМА дає змогу оцінити також фізико-механічні та структурно-молекулярні характеристики полімеру у вигляді рівноважного модуля високоеластичності ( $E_{\infty}$ , Н/М<sup>2</sup>), молекулярної маси кінетичного сегмента (відрізок макроланцюга між вузлами структурної сітки) полімеру ( $M_c$ , г/моль) та концентрацію ефективних вузлів зшивання в одиниці об'єму ( $\nu$ , моль/М<sup>3</sup>). Значення цих параметрів розраховували як описано раніше [9]. Отримані значення характеристичних параметрів досліджених органо-мінеральних композитів наведено в таблиці.

Аналіз ТМ-кривих і вивчення залежності термомеханічних властивостей одержаних ГОНК від вмісту неорганічного компонента в системах ГЕМА–ТЕОС (див. рис. 4, таблиця) дає суперечливі результати. За малих концентрацій неорганічного компонента (2,5 і 5,0 % об.)  $E_{\infty}$  композита зростає, що пов'язано зі зменшенням молекулярної маси кінетичного сегмента ( $M_c$ ) і збільшенням концентрації  $\nu$ . Однак, за вищих концентрацій неорганічної компоненти (10 і 20 % об.) в композиті простежується протилежна ситуація. Ця супе-

речність, очевидно, свідчить про те, що за малих добавок неорганічного компонента (2,5 і 5,0 % об.) його фаза, яка утворюється у вигляді наночастинок, більш сумісна з фазою органічного компонента, що підтверджують і автори [7, 10, 12, 13]. Тоді як у випадку більших концентрацій неорганічного компонента (10 і 20 % об.) фази, що утворюються, стають менш сумісними, внаслідок чого відбувається мікрогетерогенізація композиції з формуванням системи двох взаємопроникних сіток органічної (полімерної) та мінеральної природи [14].

Для дослідження впливу вмісту ТЕОС на мікротвердість його композитів з ГЕМА зразки готували у формі циліндра 9,0 x 10,0 мм, аналогічно як для термомеханічного аналізу. Деформаційні властивості композитів оцінювали визначенням мікротвердості ( $F$ , Н/М<sup>2</sup>) під різними навантаженнями ( $G$ , Н) за допомогою консістометра Хепплера [15] і розраховували за формулою:

$$F = \frac{4 \cdot G \cdot 10^4}{\pi(S + 0,02)^2},$$

де:  $G$  – навантаження на конус, Н;  $S$  – глибина проникнення конуса у зразок, см.

Згідно з розрахованими даними, будували графічну залежність  $F = f(G)$ . Похибка вимірювань не перевищувала 5 %. Типова залежність мікротвердості чистого ГЕМА + IRGACURE 651, 2 % мол. від навантаження для прикладу зображена на рис. 5.

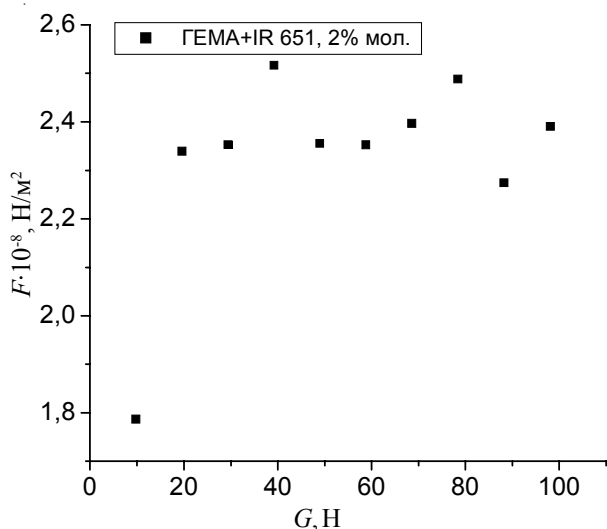
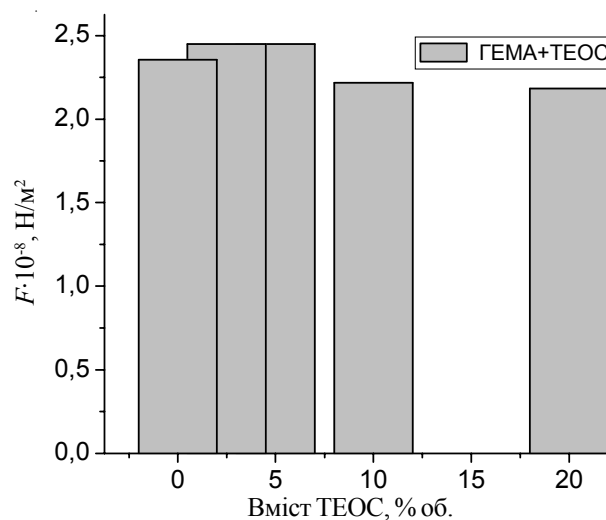


Рис. 5. Залежність мікротвердості від навантаження для зразка I

Рис. 6. Залежність мікротвердості від складу композитів при сталому навантаженні  $G = 49$  Н

З рисунка видно, що при збільшенні навантаження на зразок композит зазнає тільки пружної деформації, яка повністю зникає після зняття навантаження. Ця деформація прямо пропорційна діючій напрузі (навантаженню), що виражається законом Гука:

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l} = E \cdot \varepsilon,$$

де:  $\sigma$  – напруження, яке визначається як сила, що припадає на одиницю площі поперечного перерізу тіла;  $\varepsilon$  – величина відносної деформації;  $E$  – модуль Юнга.

Розраховані значення мікротвердості залежно від складу композитів у системах ГЕМА–ТЕОС за сталого навантаження  $G = 49$  Н подано на рис. 6.

Аналіз отриманих результатів засвідчує, що значення мікротвердості для чистого ГЕМА становить

$2,36 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>. За незначного вмісту неорганічної компоненти у композиті (2,5 – 5,0 %) мікротвердість зростає до  $2,45 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>. Подальше збільшення вмісту ТЕОС знижує величину мікротвердості до 2,22 та 2,18 Н/м<sup>2</sup> відповідно. Ці дані добре корелюють з результатами, отриманими при вивченні термомеханічних і термічних властивостей композитів.

Отже, при дослідженні впливу складу ГОНК системи ГЕМА–ТЕОС на їхні властивості встановлено, що за малих добавок неорганічного компонента (2,5 і 5,0 % об.) його фаза, яка утворюється у вигляді наночастинок, більш сумісна з фазою органічного компонента, більш рівномірно розподілена в полімерній матриці, що приводить до зниження її дефектності, і композит має покращені фізико-хімічні та механічні властивості.

## Література

1. Бабкина Н.В., Мартынюк И.С., Алексеева Т.Т. // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 3. – С. 237–242.
2. Шилова О.А., Шилов В.В. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2003. – **1**, № 1. – С. 9–83.
3. Bronstein L.M., Karlinsey R.L., Ritter K., Joo C.G., Stein B., Zwanziger J.W. // J. Mater. Chem. – 2004. – **14**. – P. 1812–1820.
4. Membrane Technologies and Applications / Edited by Kaustubha Mohanty, Mihir K. Purkait. – New York: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2012. – 503 p.
5. Jiang H., Kakkar A.K. // Adv. Mater. – 1998. – **10**, № 2. – P. 1093–1097.
6. Cho J.W., Sul K.I. // Polymer. – 2001. – **42**, № 2. – P. 727–736.
7. Помагайло А.Д. // Успехи химии. – 2000. – **69**, № 1. – С. 60–89.
8. Мішуров Д.О., Авраменко В.Л., Бровко О.О. // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 3. – С. 217–230.
9. Хованець Г., Загордонський В., Медведєвських Ю. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2003. – **43**, Ч. 2. – С. 190–198.
10. Загордонський В., Складанюк Р., Тиховецький А. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2014. – **55**, Ч. 2. – С. 432–441.
11. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
12. Иванчев С.С., Меш А.М., Reichelt N., Хайкин С.Я., Hesse A., Мякин С.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2002. – **44**, № 6. – С. 996–1002.
13. Карабанова Л.В., Гомза Ю.П., Несин С.Д., Глиевой А.Б., Бондарук О.Н. // Полімер. журн. – 2012. – **34**, № 1. – С. 138–147.
14. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем, в 2 т. / Под ред. Ю.С. Липатова. – К.: Наук. думка, 1986. – Т. 2. – С. 137–228.
15. Загордонський В.П., Марковська Р.П., Українець А.М. Методичні вказівки до вивчення реології полімерів. – Львів: ЛДУ, 1988. – 16 с.

Надійшла до редакції 25 червня 2015 р.

## Физико-химические и механические свойства органо-неорганических композитов

Г.И. Хованец<sup>1</sup>, Ю.Г. Медведєвських<sup>1</sup>, В.П. Закордонський<sup>2</sup>, В.В. Кочубей<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.Н. Литвиненко НАН Украины

3а, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

<sup>2</sup>Львовский национальный университет имени Ивана Франко

6, ул. Кирилла и Мефодия, Львов, 79005, Украина

<sup>3</sup>Национальный университет "Львовская политехника"

12, ул. С. Бандеры, Львов, 79013, Украина

*Исследовано влияние состава гибридных органо-неорганических композитов (ГОНК) на основе системы 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЕМА) – тетраэтоксисилан (ТЕОС) на их физико-химические и механические свойства и на параметры их молекулярной структуры. Данные, полученные при изучении микротвердости, термомеханических и термических свойств композитов, хорошо коррелируются между собой. Выяснено, что при малых добавках неорганического компонента (2,5 и 5 % об.) его фаза, которая образуется в виде наночастиц, более совместима с фазой органического компонента и композит обладает улучшенными свойствами.*

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

## Physico-chemical and mechanical properties of organic-inorganic composites

G.I. Khovanets<sup>1</sup>, Y.G. Medvedevskikh<sup>1</sup>, V.P. Zakordonskiy<sup>2</sup>, V.V. Kochubey<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels InPOCC NAS of Ukraine

3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv

6, Kyryla and Mefodiya str., Lviv, 79005, Ukraine

<sup>3</sup>National University "Lvivska Politechnika"

12, S. Bandery str., Lviv, 79013, Ukraine

*The influence of the composition of hybrid organic-inorganic composites (HOIC) based on the system 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) – tetraethoxysilane (TEOS) on their physico-chemical and mechanical properties and parameters of their molecular structure was investigated. The data obtained at the study of microhardness, thermomechanical and thermal properties of the composites are well correlated with each other. It was found that at small amount of the inorganic component (2,5 and 5 vol. %) the phase of this component, which is formed as nanoparticles, is more compatible with the organic phase component and the composite has characterized improved properties.*

**Keywords:** organic-inorganic composite, photoinitiated polymerization, thermomechanical analysis, derivatographic analysis, microhardness.