

УДК 541.64; 544.4; 544.526:542.952.6

## ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМИ ГЕМА–ТЕОС

Г. Хованець<sup>1\*</sup>, В. Закордонський<sup>2</sup>, В. Кочубей<sup>3</sup>, О. Макідо<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,  
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна  
e-mail: khovanets\_galyna@ukr.net;

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>3</sup> Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Досліджено вплив складу системи 2-гідроксипетилметакрилат (ГЕМА) – тетраетоксисилан (ТЕОС) на термічні властивості та структурну організацію гібридних органо-неорганічних композитів, отриманих золь-гель методом. Одержано термограми термічної деструкції зразків, за якими визначено температурні інтервали, втрату маси зразків та теплові ефекти кожної стадії. Розраховано температурно-конверсійні параметри термічної деструкції композитів. На основі прямих експериментальних даних, урахувавши особливості процесу деструкції, розраховано значення приведеної температури деструкції композитів для оцінки їх термічної стійкості. З’ясовано, що існує оптимальне співвідношення ГЕМА:ТЕОС, яке дорівнює 95:5 % об., за якого композит характеризується високою термічною стійкістю.

*Ключові слова:* органо-неорганічний композит, золь-гель система, термогравіметрія, диференційний термічний аналіз, термічна стійкість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.377>

Сучасні тенденції в галузі хімії і технології полімерів сприяють розробці нових типів матеріалів багатоцільового використання – гібридних органо-неорганічних композитів (ГОНК). 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) [1–3]. Також у таких системах з’являються нові унікальні властивості внаслідок формування специфічної структури, які можна варіювати в широких межах завдяки підбору органічних та неорганічних компонентів системи та умов проведення синтезу [4, 5]. Часто введення незначної кількості кремнеземного наповнювача до традиційного полімеру приводить до покращення фізико-хімічних характеристик, довговічності покриття, теплостійкості, стійкості до дії води, перепаду температур, сонячної радіації тощо [6].

Один із поширених методів отримання ГОНК – золь-гель технологія з використанням як прекурсори алкоксида Si, Ti, Al, Zr, V, W, Mo тощо та індивідуальних полімерів як органічну матрицю [1–11]. Алкоксида металів гідролізуються під час додавання води з подальшою поліконденсацією, що веде до утворення гелю. Отже, утворюються силосанові зв'язки (Si–O–Si), які, сполучаючись між собою, утворюють кремнеземний каркас. Тобто формування композитів відбувається у процесі одночасної сумісної полімеризації з сумішшю рідких органічного й неорганічного компонентів, що веде до структурування усієї системи. За проходження золь-гель-перетворень у середовищі органічного полімеру неорганічна структура формуватиметься *in situ* в полімерній матриці. Використовуючи золь-гель технологію, неорганічний компонент ковалентно чи фізичними взаємодіями зв'язується з органічною складовою з утворенням композитних матеріалів, які характеризуються рівномірним розподілом неорганічного компонента в матриці та відсутністю суттєвої сегрегації фаз [12–16].

Аналіз численних публікацій про одержання органо-неорганічних композитів показує, що основний напрям цієї області досліджень – накопичення експериментальних даних і встановлення залежностей між способом синтезу, структурою і властивостями матеріалу. Однак залишається проблема одержання матеріалів із заданими характеристиками шляхом керованого синтезу. Актуальним є дослідження впливу різних чинників на процеси синтезу гібридних матеріалів з метою одержання продуктів з певними властивостями.

Мета нашої праці – дослідити вплив неорганічного наповнювача на термічні властивості та структуру синтезованих ГЕМА–ТЕОС композитів.

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 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (ТЕОС) (ЗАТ “ЕКОС-1”, Росія, ТУ 2637-059-444493179-04); етанол марки “х.ч.”; ортофосфорна кислота марки “х.ч.”.

Зразки для досліджень готували за різних співвідношень ГЕМА:ТЕОС (% об.): чистий ГЕМА (зразок 1), 97,5:2,5 (зразок 2), 95:5 (зразок 3), 90:10 (зразок 4), 80:20 (зразок 5). Вміст фотоініціатора у всіх випадках становив 2 % мол. з розрахунку на мономер. Розчин фотоініціатора у мономері змішували з попередньо приготованою золь-системою ТЕОС:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> з об'ємним співвідношенням компонентів 2,2:0,36:4,08:0,0072, відповідно, за допомогою магнітної мішалки впродовж 20 хв за кімнатної температури. Отриману композицію поміщали на керамічну підкладку, закриту від доступу кисню повітря покривним склом, і піддавали фотоініційованій полімеризації під дією УФ-опромінення лампи ДРТ-400 інтенсивністю 48 Вт/м<sup>2</sup> для повного завершення процесу полімеризації. Отримані гібридні органо-мінеральні композити витримували у сушильній шафі при t = 40 °С впродовж тижня для повного проходження золь-гель процесів у полімерній матриці та подрібнювали до порошкоподібного стану за допомогою вібраційного млина MLW KM 1.

Дослідження термічної стійкості композитів ГЕМА–ТЕОС проводили на основі комплексного термогравіметричного та диференційного термічного аналізу на дериватографі Q-1500D системи “Паулік–Паулік–Ердей” з реєстрацією аналітичних сигналів за допомогою комп'ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 200 мг. Еталонною речовиною був оксид алюмінію. Дослідження проводили в діапазоні температур 20–600 °С. Результати термогравіметричного аналізу для прикладу подано на рис. 1.

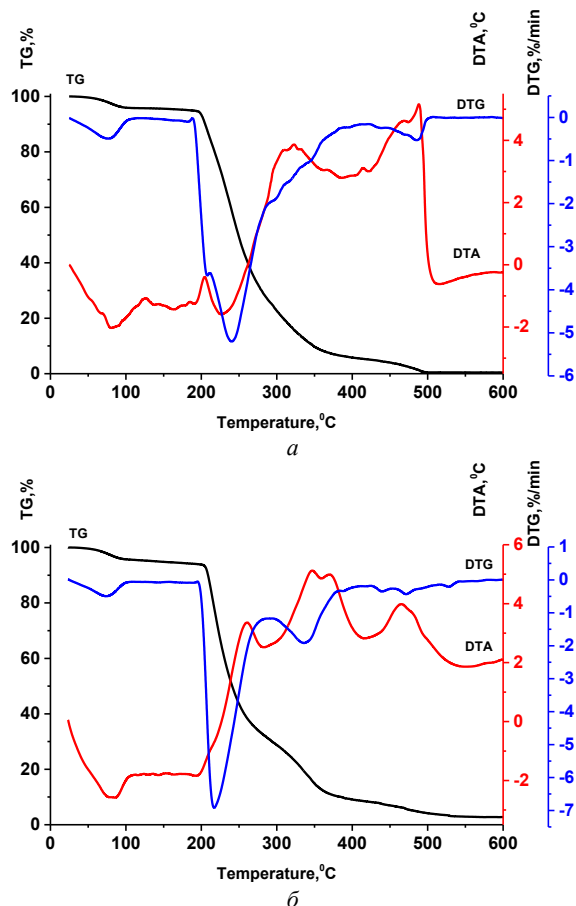


Рис. 1. Термограми композитів ГЕМА–ТЕОС з різним вмістом ТЕОС, % об.: *a* – 0; *б* – 5  
Fig. 1. Thermograms of HEMA–TEOS composites with different content of TEOS, % vol.: *a* – 0; *б* – 5

Наведені на рис. 1 термограми є сукупністю ТГ-, ДТГ- і ДТА-кривих. ТГ- та ДТГ-криві відображають температурну залежність зміни втрати маси зразка (%) та швидкість її зміни (%/хв), а крива ДТА – зміну різниці температур зразка та інертної речовини і характеризує тип та величину теплового ефекту.

Порівняльний аналіз термограм досліджених зразків свідчить, що наявність неорганічної фази в структурі композита помітно впливає на форму та температурні характеристики процесу термічної деструкції композита. Так, ТГ-крива гібридного ГЕМА–ТЕОС композита порівняно з чистим ГЕМА-полімером набуває ступінчатого характеру. На ДТГ-кривій простежується поява додаткового високотемпературного максимуму. Суттєва відмінність простежується і для ДТА-кривих. Якщо у випадку чистого ГЕМА-полімеру процес термічного руйнування полімерної матриці в температурній області 200–300 °С та 300–500 °С супроводжується появою двох максимумів з явно вираженим ендотермічним процесом (рис. 1, *a*), то у випадку

гібридного ГЕМА–ТЕОС-композита ДТА-крива в температурному інтервалі від 200 °С свідчить про превалюючий вклад екзотермічних процесів у сумарний тепловий ефект термодеструкції (рис. 1, б).

Вплив концентрації неорганічної компоненти на процес термічного розкладу ГЕМА–ТЕОС показано на рис. 2 та 3, на яких наведено порівняння, відповідно, ТГ-, ДТГ- та ДТА-кривих синтезованих композитів із різним вмістом ТЕОС.

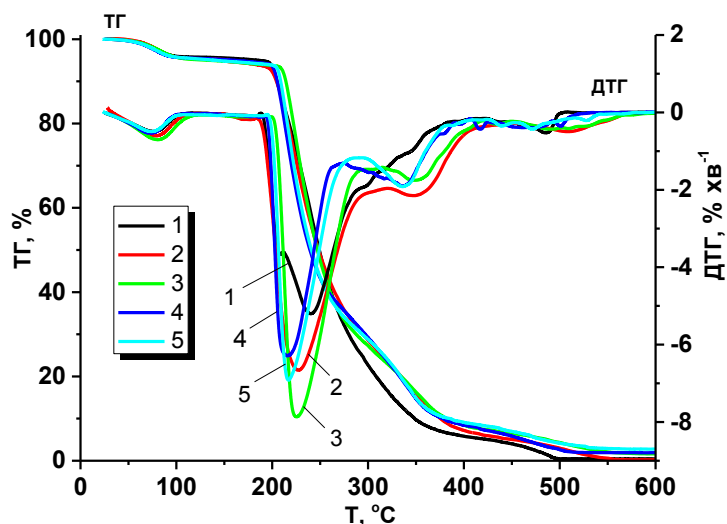


Рис. 2. ТГ- та ДТГ-криві термічного розкладу композитів ГЕМА–ТЕОС за різного вмісту ТЕОС, % об.: 1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20

Fig. 2. TG- and DTG-curves of thermal destruction of HEMA–TEOS composites with different content of TEOS, % vol.: 1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20

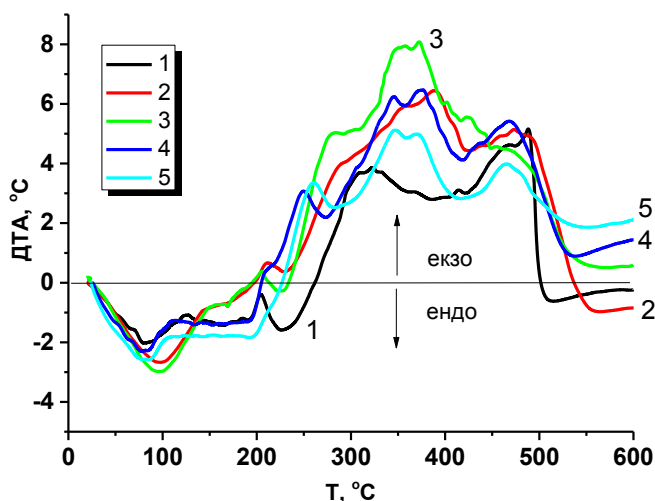


Рис. 3. ДТА-криві термічного розкладу композитів ГЕМА–ТЕОС за різного вмісту ТЕОС, % об.: 1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20

Fig. 3. DTA-curves of thermal destruction of HEMA–TEOS composites with different content of TEOS, % vol.: 1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20

Із наведених кривих можна зробити висновок, що термічний розклад синтезованих зразків композитів ГЕМА–ТЕОС описується подібними за формою ТГ- та ДТГ-кривими та складається із декількох стадій (рис. 2). Перша стадія, якій відповідає слабковиражений ДТГ-максимум в області температур 80–122 °С, і яка супроводжується незначною втратою маси (рис. 2) та появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА (рис. 3), пов'язана загалом з виділенням залишкових кількостей низько киплячих компонентів реакційної суміші, що входять до складу зразків. Очевидно, основний вклад у втрату маси на цій стадії вносить фізично зв'язана (адсорбційна) вода. Суттєвих змін хімічної та структурної природи в цьому температурному інтервалі та за прогріву зразків до 190–200 °С не простежується.

Друга стадія, якій відповідає глибокий ДТГ-максимум у температурному інтервалі 200–300 °С, пов'язана з явно вираженими термодеструктивними процесами з утворенням летких продуктів термічного руйнування композита. Цій стадії відповідає різке зменшення маси зразка, яке становить 40–50 % початкової маси зразка (рис. 2, ТГ-крива). Характерним є те, що по мірі підвищення вмісту в складі композита неорганічної компоненти температурне положення ДТГ-максимуму зміщується в область нижчих температур, швидкість втрати маси при цьому має тенденцію до зростання, що виражається у зростанні глибини ДТГ-максимуму.

В області 320–400 °С на ДТГ-кривих ГЕМА–ТЕОС композитів простежується поява додаткового ДТГ-максимуму. Варто відмітити, що на ТГ-кривих цих композитів у цьому температурному інтервалі простежується спільна для всіх гібридних композитів лінійна ділянка. Це, а також відсутність у цьому температурному інтервалі аналогічного максимуму для полімеру ГЕМА дає підстави говорити, що в цьому випадку ми маємо справу з процесом, структурно пов'язаним з неорганічною фазою ГЕМА–ТЕОС-композита. Можна сказати, що поява додаткового високотемпературного ДТГ-максимуму та явно виражена ступінчастість ТГ-кривих є відображенням особливостей структурної організації гібридних ГЕМА–ТЕОС-композитів. Наявність органічної та мінеральної фази дає підстави віднести ці композити до типу систем з взаємопроникними сітками [17], а температурно розділені перший (200–300 °С) та другий (320–400 °С) ДТГ-максимуми відображають процеси, пов'язані з руйнуванням цих сіток. Той факт, що ці процеси чітко розділені за температурною шкалою, свідчить про суттєву відмінність енергії розриву міжвузлових зв'язків органічної та мінеральної матриць.

За подальшого підвищення температури понад 400 °С швидкість втрати маси суттєво знижується. Сумарна втрата маси зразків на заключній стадії термічного розкладу композита не перевищує 10 % від сумарної. Це область глибоких стадій термодеструктивного процесу, який пов'язаний з окисненням карбонізованого залишку композита, який утворився на попередніх стадіях.

Аналіз ДТА-кривих (рис. 3), як уже було зазначено, дає змогу якісно оцінити термохімічні аспекти термічного розкладу композита. Найбільш важливим у цьому плані є те, що за температур > 200 °С ДТА-криві синтезованих ГЕМА–ТЕОС композитів переходять в область додатних значень сигналу, що свідчить про екзотермічність сумарного процесу.

Очевидно, що екзотермічність сумарного процесу обумовлена перебігом вторинних високоенергетичних процесів, вклад яких у сумарний тепловий ефект перекриває затрати енергії на розрив хімічних та міжвузлових зв'язків органічної та мінеральної матриць. Можливо, певний вклад у сумарний тепловий ефект термодеструкції

можуть вносити процеси, пов'язані з рекомбінацією високоактивних частинок (радикалів), які утворюються за руйнування полімерних ланцюгів під дією високих температур. Однак, ураховуючи, що дослідження термічної стійкості композитів проводилось в атмосфері повітря, визначальний вклад у сумарний тепловий ефект вносять вторинні процеси окиснення, пов'язані з взаємодією продуктів розкладу з киснем повітряної атмосфери. Тобто в області високих температур термічне розкладання композита набуває ознак термоокиснювального процесу.

Отримані результати дають підстави зробити певні висновки щодо впливу вмісту мінеральної фази на термічну стійкість гібридного композита. Для оцінки термічної стійкості полімерних композитів використовують конверсійні та температурні характеристики процесу деструкції. Найчастіше для цього використовують відносну втрату маси (ступінь конверсії)  $\alpha$  або значення температур, які відповідають певним характеристичним ділянкам термогравіметричної кривої. Значення відповідних температурно-конверсійних характеристик отриманих композитів залежно від вмісту мінеральної компоненти наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Температурно-конверсійні параметри термічної деструкції композитів

Table 1

Temperature-conversion parameters of thermal destruction of composites

Вміст ТЕОС, %	$T_{\text{макс}}$ , °C	$\alpha_{\text{макс}}$ , %	$\alpha_T$ , %			$T_{\text{пр}}$ , °C
			250 °C	300 °C	400 °C	
0	241	0,407	0,513	0,771	0,941	221
2,5	227	0,312	0,517	0,713	0,928	225
5,0	239	0,266	0,531	0,726	0,915	234
10	216	0,258	0,569	0,711	0,908	225
20	217	0,198	0,572	0,705	0,915	227

Аналіз приведених даних дає неоднозначну відповідь на питання про вплив добавок ТЕОС на термічну стійкість отриманих композитів. Зокрема, збільшення вмісту ТЕОС призводить до зменшення температури максимальної швидкості втрати маси  $T_{\text{макс}}$ , що може свідчити про пониження термічної стійкості композита. Водночас ступінь конверсії композита зі збільшенням вмісту ТЕОС за температур  $> 250$  °C має тенденцію до пониження, що свідчить, навпаки, про покращення стійкості композита в умовах термоокиснювальної деструкції. Не вдаючись в аналіз можливих механізмів та причин цієї неоднозначності, що потребує додаткових досліджень, варто відмітити, що отримані дані підтверджують той факт, що термічна стійкість композитів на основі полімерів є складною функцією хімічної природи та структурної організації системи [18]. Кожна з окремо взятих температурно-конверсійних характеристик відображає вплив окремих чинників на сумарний деструктивний процес і тому *a priori* не може слугувати однозначною оцінкою поведінки композита в умовах термоокиснювальної деструкції.

У зв'язку з цим, більш адекватним підходом для оцінки термічної стійкості полімерних композитів є використання деякого комплексного показника, який би ураховував одночасно температурні та конверсійні характеристики процесу. Зокрема, для оцінки термічної стійкості полімерів часто використовують так звану умовну температуру деструкції IPDP, для якої  $\alpha = 1$  [19]. Значення IPDP розраховується за спеціальною графічною процедурою й потребує строгої стандартизації умов проведення

процесу. Ураховуючи особливості процесу деструкції, для оцінки термічної стійкості просторово зшитих полімерів, ми запропонували використати значення так званої приведеної температури деструкції  $T_{np}$ , яка оцінюється на основі прямих експериментальних даних згідно з рівнянням [20]

$$T_{np} = (1 - \alpha_{кин})(T_{кин} - T_{поч}) + T_{поч}, \quad (1)$$

де  $T_{поч}$ ,  $T_{кин}$  – температура початку і кінця області швидкої деструкції;  $\alpha_{кин}$  – втрата маси полімеру при  $T_{кин}$ . Значення  $T_{поч}$ ,  $T_{кин}$  та  $\alpha_{кин}$  визначаються за ДТГ- та ТГ-кривими (рис. 3). Одночасне використання ТГ- та ДТГ-кривих забезпечує надійну оцінку параметра  $T_{np}$ . Значення  $T_{np}$  є інтегральним показником, який ураховує конверсійні та температурні характеристики деструкційного процесу. Перевагою використання цього параметра перед IPDT є те, що його відносить до найбільш важливої, з погляду перебігу процесу, області максимальної швидкості деструкції і може бути легко розрахований на основі експериментальних даних. Довірчий інтервал визначення величини  $T_{np}$  для досліджених полімерно-мінеральних композитів не перевищував  $\pm 2$  °C за рівня значимості 0,95. Розраховані значення  $T_{np}$  наведено в табл. 1.

Із наведених у табл. 1 даних випливає, що для гібридних органо-мінеральних композицій значення  $T_{np}$  зі збільшенням концентрації ТЕОС змінюється немонотонно. При  $\varphi \leq 5$  % мас. відбувається зростання  $T_{np}$  від 221 °C для чистого полімеру ГЕМА до 234 °C для ГЕМА–ТЕОС композита з вмістом ТЕОС 5 % об. За подальшого збільшення концентрації ТЕОС до 20 % об. значення  $T_{np}$  понижується і стабілізується на рівні 225–227 °C. Це свідчить про складний компенсаційний механізм впливу мінеральної компоненти на структуру полімерної матриці. Передусім це може бути зниження ступеня зшивки в процесі хімічної реакції зі збільшенням концентрації наповнювача, що можливо є наслідком помітного зменшення швидкості фотоініційованої полімеризації. В умовах термічної обробки непрореаговані функціональні групи ГЕМА та ТЕОС фігурують як центри генерації активних радикалів, які ініціюють процес руйнування полімерної матриці. Така картина є загалом типовою для термоокиснювальної деструкції просторово зшитих полімерних композитів, наповнених оксидними наповнювачами [20, 21].

З іншого боку, збільшення вмісту мінерального наповнювача ТЕОС у вихідній реакційній суміші призводить до формування дефектної полімерної ГЕМА-матриці та явно вираженої гетерогенізації структури композита. В цих умовах сформована полімерна сітка характеризується наявністю термодинамічно нерівноважних, енергетично та структурно нерівноцінних міжвузлових зв'язків. Напруженість міжвузлових зв'язків у випадку сітчастих полімерів, до яких належать отримані нами ГЕМА–ТЕОС-композити, є одним із важливих факторів, який визначає термічну стійкість полімерної матриці загалом [18]. Очевидно, що у випадку наповнених систем ступінь напруженості зв'язків залежатиме від густини хімічної зшивки полімерної матриці, з одного боку, а з іншого, – від концентрації дисперсної фази в системі.

Отже, результати, одержані за вивчення термічних властивостей, свідчать про вплив співвідношення ГЕМА:ТЕОС на властивості гібридних ГЕМА–ТЕОС композитів. Визначено, що існує оптимальне співвідношення ГЕМА:ТЕОС, яке дорівнює 95:5 % об., за якого композит характеризується високою термічною стійкістю. Такий характер впливу неорганічної фази на властивості композитів системи ГЕМА–ТЕОС можна пояснити так званім “ефектом малих добавок” [22], суть якого полягає в тому, що за введення незначних кількостей наповнювача його

частинки розподіляються в полімерній матриці в мікрообластях з меншою щільністю – дефектних та слабозшитих зонах. Це призводить до пониження дефектності полімерної матриці внаслідок “довпорядкування” дефектних зон, їх ущільнення і, як наслідок, до покращення термічних властивостей композита. Подальше збільшення концентрації неорганічної фази в системі призводить до розрихлення структури композитів та погіршення їх властивостей.

1. *Shilova O. A., Shilov V. V.* Nanocomposite oxide and hybrid organo-inorganic materials obtained by the sol-gel method. Synthesis, properties, application // *Nanosyst., Nanomater., Nanotechn.* Kiev : Akadempriodika, 2003. Vol. 1. P. 9–83 (in Russian).
2. *Pul Ch., Ouens F.* Nanotechnology. Moscow : Tehnosfera, 2006. 336 p. (in Russian)
3. *Gusev A. I.* Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. Moscow : Fizmatlit, 2005. 416 p. (in Russian).
4. *Pomogailo A. D.* Hybrid polymer-inorganic nanocomposites // *Usp. Himii.* 2000. Vol. 69. P. 60–89 (in Russian)
5. *Mishurov D. O., Avramenko V. L., Brovko O. O.* Nanocomposites on based of polymers and layered silicates // *Polim. Zhurn.* 2013. Vol. 35. P. 217–230 (in Ukrainian).
6. *Chaoux L., Juntao W., Zhao J.* et al. Effect of inorganic phase on polymeric relaxation dynamics in PMMA/silica hybrids studied by dielectric analysis // *Europ. Polym. J.* 2004. Vol. 40. P. 1807–1814. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.04.011>
7. *Hua Z., Shishan W., Jian S.* Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 3893–3957. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr068035q>
8. *Costa R., Lameiras F., Nunes E.* et al. Preparation of silica-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hybrids modified with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 3465–3472. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.145>
9. *Li S., Shah A., Hsieh A.* et al. Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents // *Polymer.* 2007. Vol. 48. P. 3982–3989. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.025>
10. *Vallés-Lluch A., Gallego Ferrer G., Monleón Pradas M.* Effect of the silica content on the physico-chemical and relaxation properties of hybrid polymer/silica nanocomposites of P(EMA-co-HEA) // *Europ. Polym. J.* 2010. Vol. 46. P. 910–917. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.02.004>
11. *Pomogailo A. D.* Polymer sol-gel synthesis of hybrid nanocomposites // *Kolloid. zhurn.* 2005. Vol. 67. P. 726–747 (in Russian).
12. *Hsu Y., Chiang I., Lo J.* Properties of hybrid materials derived from hydroxy-containing linear polyester and silica through sol-gel process. I. Effect of thermal treatment // *J. Appl. Pol. Sci.* 2000. Vol. 78. P. 1179–1190. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001107\)78:6<1179::AID-APP20>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001107)78:6<1179::AID-APP20>3.0.CO;2-T)
13. *Chan C., Chu I., Lee W.* et al. Preparation and Properties of Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Poly{(butyl methacrylate)-co-[(3-methacryloxypropyl) trimethoxysilane]} // *Macromol. Chem. and Phys.* 2001. Vol. 202. P. 911–916. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6<911::AID-MACP911>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010301)202:6<911::AID-MACP911>3.0.CO;2-B)
14. *Jang J., Park H.* In situ sol-gel process of polystyrene/silica hybrid materials: Effect of silane-coupling agents // *J. Appl. Pol. Sci.* 2002. Vol. 85. P. 2074–2083. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.10747>



15. *Huang S., Chin W., Yang W.* Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethoxysilane (TEOS) with PHEMA // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 1865–1877. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.052>
16. *Ji X., Jiang S., Qiu X.* et al. Structure and properties of hybrid poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub> monoliths // *J. Appl. Pol. Sci.* 2003. Vol. 88. P. 3168–3175. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.12049>
17. *Lipatov Y. S.* Physical chemistry of multicomponent polymer systems : in 2 vol. Vol. 2. Kiev : Nauk. dumka, 1986. P. 137–228. (in Russian).
18. *Irzhak V. I., Rozenberg B. A., Enikolopyan N. S.* Polymer networks : Synthesis, structure, properties. Moscow : Nauka, 1979. 248 p. (in Russian).
19. *Sickfeld J., Mielke W.* Application of thermal analysis for the investigation of epoxy resins // *Progr. Org. Coatings*. 1984. Vol. 12. P. 27–116. DOI: [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(84\)80003-5](https://doi.org/10.1016/0033-0655(84)80003-5)
20. *Zakordonskii V. P., Gnatyshyn Y. S., Soltys M. N.* Influence of highly disperse mineral fillers on the thermal stability of epoxy composites // *Zhurn. prikl. him.* 1988. Vol. 71. P. 1524–1528 (in Russian).
21. *Petko I. P., Batog A. G., Zaitsev Y. S.* Influence of chemical structure of epoxyoligomers on the thermal and thermal stability of polymers // *Kompoz. polim. mater.* 1987. Is. 34. P. 10–17. (in Russia)
22. *Shut N. I., Sichkar T. G., Voznyi P. A.* Influence of boundary layer structure on heat transfer and molecular mobility of filled epoxy systems // *Kompoz. polim. mater.* 1985. Is. 24. P. 18–21 (in Russian).

## INFLUENCE OF INORGANIC FILLER ON PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITES OF HEMA–TEOS SYSTEM

G. Khovanets<sup>1</sup>, V. Zakordonskiy<sup>2</sup>, V. Kochubey<sup>3</sup>, O. Makido<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the NAS of Ukraine, Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine  
e-mail: khovanets\_galyna@ukr.net;*

<sup>2</sup> *Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>3</sup> *Lviv Polytechnic National University, S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

The influence of the composition of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) – tetraethoxysilane (TEOS) system on the thermal properties and structural organization of hybrid organic-inorganic composites obtained by the sol-gel method was studied. Formation of composites occurred in the process of concurrent compatible polymerization of mixtures of liquid organic and inorganic components. During the proceeding of sol-gel transformations in organic polymer medium, the inorganic structure is formed in situ in polymer matrix.

Complex thermogravimetric and differential thermal analysis of the obtained composites was carried out. The thermograms of the thermal destruction of the samples were obtained, according to which the temperature intervals, the mass loss of the samples and the thermal effects of each stage were determined. The temperature-conversion parameters of thermal destruction of composites were calculated. Based on direct experimental data, taking into account the features of the destruction process, the value of the reduced temperature of composite destruction for the evaluation of their thermal stability was calculated.

The dependence of the thermal stability of the material on the amount of inorganic filler in the polymer matrix has been shown. It was found that there is an optimal ratio of HEMA: TEOS, equal to 95:5 % vol., at which the composite is characterized by high thermal resistance. Such character of the inorganic phase influence on the properties of composites of the HEMA–TEOS system can be explained by the so-called “effect of small additions”. That is, with the introduction of minor amounts of the filler, its particles are distributed in a polymer matrix in micro regions with lower density – defective and weakly cross-linked zones. This leads to a decrease in the defectiveness of the polymer matrix due to the “additional ordering” of the defective zones, their compaction and, as a result, to the improving of the thermal properties of the composite. Further increase of the concentration of the inorganic phase in the system leads to a microheterogenization of the structure of the composites and deterioration of their properties.

*Keywords:* organo-inorganic composite, sol-gel system, thermogravimetry, differential thermal analysis, thermal stability.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018