

# ВПЛИВ КРЕМНІЙГІДРИДНИХ ГРУП ПОВЕРХНІ НАПОВНЮВАЧА НА СТРУКТУРУ ПОЛІГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Ю.М. Больбух<sup>1</sup>, Є.П. Мамуня<sup>2</sup>, В.А.Тьортих<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні Національної академії наук України  
вул. Ген. Наумова 17, 03164 Київ-164

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України  
Харківське шосе 48, 02160 Київ-160

*Досліджено термомеханічні властивості наповнених композицій, одержаних термічною або ініційованою акриламідним комплексом нітрату кобальту полімеризацією 2-гідроксіетилметакрилату у присутності пірогенного кремнезему та гідридкремнеземів на його основі. Проаналізовано вплив природи поверхні наповнювача на структуру приповерхневого шару та полімера в об'ємі.*

*Thermomechanical properties have been studied of the filled composites obtained by the thermal or initiated with acrylamide complex of cobalt nitrate polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate in the presence of the fumed silica and silicon hydride-containing derivatives on its basis. The effect of the filler surface nature on subsurface layer structure and polymer in bulk has been examined.*

## Вступ

Модифіковані кремнеземи з кремнійгідридними групами у поверхневому шарі є активними наповнювачами полімерних систем, що містять ненасичені зв'язки, завдяки можливості утворення гідролітично стійких містків полімер-наповнювач. Зокрема, утворення зв'язку Si-C було доведено при дослідженні перебігу процесу твердофазного гідросилілювання 2-гідроксіетилметакрилату (НЕМА) у присутності каталізатора Спейєра [1]. Було встановлено також, що введення гідридвмісних наповнювачів у процесі термічної та ініційованої акриламідним комплексом нітрату кобальту полімеризації НЕМА сприяє зростанню швидкості реакції та збільшенню ступеня перетворення мономера [2]. Мета цього дослідження - виявлення впливу поверхневих кремнійгідридних груп на структуру наповнених полімерних композицій на основі НЕМА.

## Експериментальна частина

Гідридкремнезем, що використовувався при синтезі наповнених композицій, одержували модифікацією пірогенного кремнезему з питомою поверхнею 300 м<sup>2</sup>/г триетоксисиланом. Наповнені композиції одержували термічною полімеризацією НЕМА та полімеризацією, ініційованою акриламідним комплексом нітрату кобальту, у відкритому реакторі при 106°С. При синтезі композицій вміст ініціатора складав 10% від маси мономера. Як наповнювачі використовували аеросил та гідридкремнеземи на його основі з концентрацією прищеплених кремнійгідридних груп 0,25 та 0,64 ммоль/г. Ступінь наповнення полімера складав 16% мас.

Термомеханічний аналіз проводили на установці пенетраційного принципу дії для дослідження деформацій ( $\varepsilon$ , %) з похибкою вимірювання 0,001 мм на зразках завтовшки 3-4 мм та 10 мм в діаметрі при постійно діючому навантаженні  $\sigma_0=15$  кг/см<sup>2</sup>. Швидкість нагріву складала 1-1,5 °С/хв. Використовували індентер з пласким кінцем 0,3 см в діаметрі. Дослідження проводили у інтервалі температур 20-200°С. При дослідженні композицій методом пенетрації температуру скловання визначали як перетин дотичних до прямолінійних ділянок в областях пружної та високоеластичної деформації. Термічне розширення композицій вимірювали при постійному навантаженні 0,1 кг/см<sup>2</sup> у діапазоні температур 20-100°С. Температуру скловання  $T_c$  в цьому випадку визначали як перетин дотичних до прямолінійних ділянок на кривій  $\varepsilon=f(T)$ , що відповідають розширенню та стисненню зразка [3]. Розрахунок коефіцієнта термічного розширення  $\alpha$  (К<sup>-1</sup>) нижче температури скловання проводили за формулою, наведеною в [4].

Розрахунок рівноважного модуля  $E_{\text{рівн}}$  (Па) з урахуванням термічного розширення зразка та модуля пружної деформації проводили згідно [5]. Ступінь стиснення  $\lambda$  (%) при пенетраційному методі дослідження визначали за формулою:  $\lambda=100-\varepsilon$ . Молекулярну масу сегмента полімерного ланцюга між зшивками  $M_c$  (г/моль) та число сегментів  $n$  (моль/см<sup>3</sup>) розраховували за формулами [5]:

$$M_c = \frac{3 \cdot R \cdot T_d \cdot \rho}{E_{\text{рівн}}}; \quad n = \frac{\rho}{M_c},$$

де  $R$  – універсальна газова константа (Дж/моль·К),  $T_d$  – температура початку деструкції (°С),  $\rho$  - густина матеріалу (г/см<sup>3</sup>).

Характеристику жорсткості полімерних ланцюгів, а саме відношення тангенсів кутів механічних втрат для ненаповненого та наповненого полімера  $tg\delta_0/tg\delta$  [3], розраховували за формулою:

$$tg\delta_0/tg\delta=1+1,5 \cdot \Phi \cdot B, \text{ де } B=(A-1)/\Phi \cdot (A+1,5) \text{ та } A=(1+1,5 \cdot \Phi \cdot B)/(1-\Phi \cdot B)=E_n/E_p$$

( $B$  — безрозмірний параметр взаємодії полімер-наповнювач [3],  $E_n$  та  $E_p$  — модулі пружності (Па) наповненого та ненаповненого полімера,  $\Phi$  — об'ємна частка наповнювача в композиті). Кількісну оцінку розпушування матеріалу при наповненні здійснювали за величиною вільного об'єму пор  $f$ , яку визначали за формулою:  $f=(\alpha_{\text{ж}}-\alpha_{\text{с}}) \cdot T_c$ , де  $\alpha_{\text{ж}}$  та  $\alpha_{\text{с}}$ — коефіцієнти термічного розширення зразків вище та нижче температури скловання.

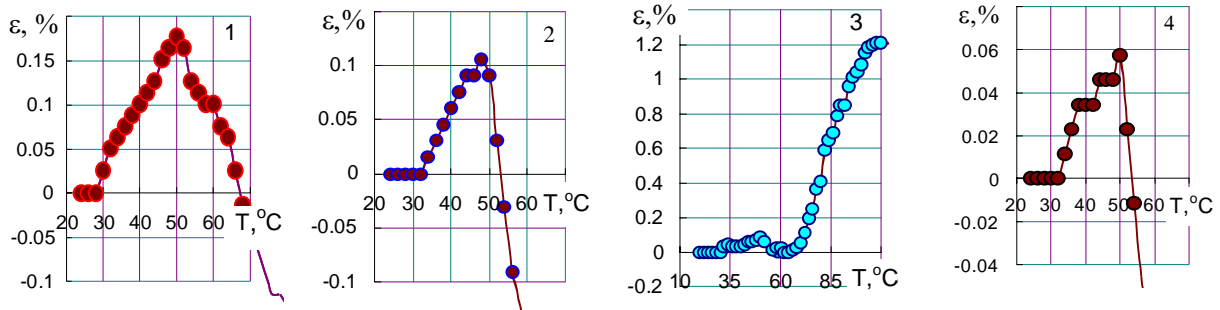
## Результати та їхнє обговорення

При наповненні НЕМА аеросилом в процесі термічної полімеризації формується неоднорідна структура з невисокими величинами молекулярної маси полімера. Згідно [6], на це вказує зменшення величини рівноважного модуля у порівнянні з ненаповненим полімером (табл. 1). Зменшення температури скловання відповідає зменшенню щільності зшивок макромолекул, що узгоджується із розрахунком молекулярної маси сегмента. Отже, присутність аеросилу при полімеризації НЕМА перешкоджає утворенню просторової сітки зшивок між макромолекулами полімера. За цих умов, падіння коефіцієнта термічного розширення пояснюється зменшенням деформації матеріалу внаслідок утворення в системі агрегатів з частинок наповнювача [3, 7]. За аналогією з даними, наведеними в роботі [3], перешкоди формуванню зшитої структури у присутності наповнювача можуть бути обумовлені значною адсорбцією мономера на поверхні кремнезему.

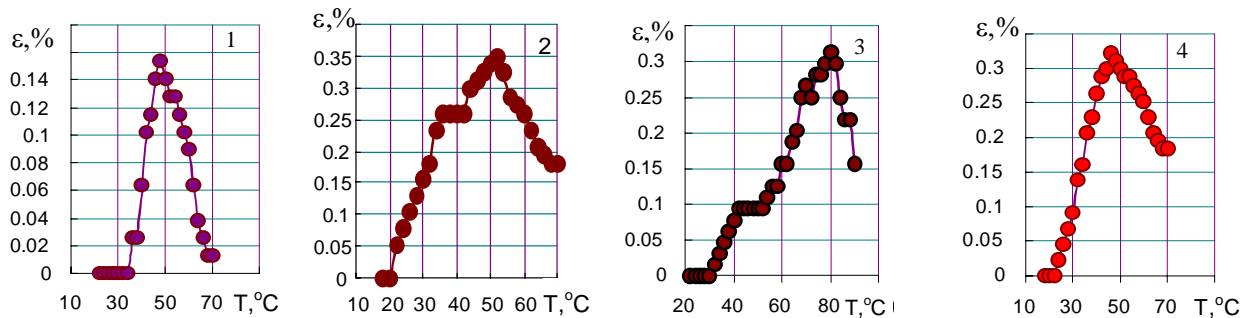
У присутності на поверхні наповнювача кремнійгідридних груп (табл. 1, 2) в кількості 0,25 ммоль/г зростає температура скловання ( $T_c$ ) та спостерігається зростання жорсткості

полімерних ланцюгів (збільшення величини  $tg\delta_0/tg\delta$ ). При цьому зменшується молекулярна маса сегмента між зшивками  $M_c$ .

*a*



*б*



**Рис.** Термомеханічні криві при  $\sigma_0=0,1 \text{ кг/см}^2$  полімера НЕМА (1) і композицій, одержаних термічною (а) та ініційованою акриламідним комплексом нітрату кобальту (б) полімеризацією НЕМА у присутності вихідного аеросилу (2) та модифікованих кремнеземів, що містили 0,25 (3) та 0,64 ммоль/г (4) прищеплених кремнійгідридних груп.

Хоча при зростанні концентрації перехресних зшивок часто відмічається розрихлення композиції [3], синтезований матеріал характеризується щільним пакуванням макромолекул, на що вказує зниження параметра  $f$  (табл. 3). Цілком імовірно, що присутні у поверхневому шарі наповнювача кремнійгідридні групи при взаємодії з винільними групами мономера обумовлюють орієнтуючу дію поверхні щодо макромолекул, що сприяє ущільненню їхнього пакування. Одержані термомеханічні характеристики вказують на утворення в матеріалі каркаса з частинок наповнювача, навколо якого формується макроструктура полімера. Проте при навантаженні  $0,1 \text{ кг/см}^2$  в інтервалі  $70-104^\circ\text{C}$  спостерігається значне розширення зразка навіть після термообробки при  $200^\circ\text{C}$  (рис., а, кр. 3), тобто в одержаній композиції присутні значні внутрішні напруження. Міцність композицій обумовлена не лише оптимальною взаємодією наповнювач-полімер, а й утворенням армуючого каркаса з частинок наповнювача. При цьому можливе утворення наповнених систем, в яких порушується неперервність сітчастої структури та виникають локальні напруження. Зі збільшенням концентрації кремнійгідридних груп на поверхні наповнювача ( $C_{\text{SiH}}=0,64 \text{ ммоль/г}$ ), спостерігається зростання значення  $M_c$ , що відповідає зменшенню концентрації перехресних зшивок та збільшенню величини  $f$ . Проте

присутність на кривій термічного розширення зразка сходинок (рис., а, кр. 4) свідчить про додаткове структурування матеріалу. Отже, можна констатувати, що зформована у присутності гідридкремнеземів структура є неоднорідною, вона складається з розпушених областей та областей з високою щільністю перехресних зшивок.

**Таблиця 1.** Термомеханічні характеристики композицій, одержаних в процесі термічної полімеризації НЕМА

№*	Склад композицій	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_0=0,1$ кг/см <sup>2</sup>		$\sigma_0=15$ кг/см <sup>2</sup>			
			$\alpha \times 10^4$ , град <sup>-1</sup>	$T_c$ , °С	$E_{\text{рівн}} \times 10^{-4}$ , Па	$M_c$ , г/моль	$n \times 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>	$\lambda$ , %
1	полі НЕМА	1,19	0,75	78	527,1	2565	0,47	77
2	НЕМА+аеросил	1,09	0,66	63	345,8	3569	0,31	63
3	НЕМА+ гідридкремнезем з $C_{\text{SiH}}=0,25$ ммоль/г	1,26	0,40	72	1618,4	904	1,39	96
4	НЕМА+ гідридкремнезем з $C_{\text{SiH}}=0,64$ ммоль/г	0,81	0,35	81	873,3	1057	0,76	88

\*номери композицій на рис., а.

**Таблиця 2.** Гнучкість полімерних ланцюгів ( $tg\delta_0/tg\delta$ ), параметр взаємодії полімер-наповнювач ( $B$ ) та частка вільного об'єму пор ( $f$ ) у досліджуваних полімерних композиціях

№	Склад композицій	$B$	$tg\delta_0/tg\delta$	$f$
1	Ненаповнений НЕМА	—	1	0,17
2	НЕМА+аеросил	2,235	1,291	0,21
3	НЕМА+гідридкремнезем з $C_{\text{SiH}}=0,25$ ммоль/г	1,708	1,432	0,024
4	НЕМА+гідридкремнезем з $C_{\text{SiH}}=0,64$ ммоль/г	3,998	1,659	0,10
5	НЕМА+ініціатор	—	1	0,08
6	НЕМА+ініціатор+аеросил	-4,689	0,578	0,08
7	НЕМА+ініціатор+ гідридкремнезем з $C_{\text{SiH}}=0,25$ ммоль/г	-1,411	0,619	0,08
8	НЕМА+ініціатор+ гідридкремнезем з $C_{\text{SiH}}=0,64$ ммоль/г	-2,304	0,606	0,07

Оскільки на поверхні наповнювача є хімічно активні функціональні групи, зростання щільності зшивок відбувається саме у приповерхневому шарі, що призводить до екранування частинок наповнювача та, відповідно, руйнування утвореного ними

армуючого каркаса. Хоча спостерігається збільшення гнучкості полімерних ланцюгів (табл. 2), коефіцієнт термічного розширення при цьому практично не змінюється (табл. 1). Отже, гнучкі макромолекулярні ланцюги зв'язують щільно зшиті домени в єдину структуру і запобігають виникненню в матеріалі внутрішніх напружень.

**Таблиця 3.** Термомеханічні характеристики композицій, одержаних полімеризацією НЕМА ініційованою акриламідним комплексом нітрату кобальту

№ *	Склад композицій	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_0=0,1$ кгс/см <sup>2</sup>		$\sigma_0=15$ кгс/см <sup>2</sup>			
			$\alpha \times 10^4$ , град <sup>-1</sup>	$T_c$ , °С	$E_{\text{рівн}} \times 10^{-4}$ , Па	$M_c$ , г/моль	$n \times 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>	$\lambda$ , %
1	НЕМА+ініціатор	0,98	1,11	48	529,0	2094	0,47	76
2	НЕМА+ініціатор+ аеросил	0,77	1,62 0,64	96	1334,5	661	1,16	96
3	НЕМА+ініціатор+ гідридкремнезем з $C_{\text{SiH}}=0.25$ ммоль/г	1,35	0,78 0,78	75	857,8	1777	0,76	87
4	НЕМА+ініціатор+ гідридкремнезем з $C_{\text{SiH}}=0.64$ ммоль/г	0,85	1,34	84	1310,4	703	1,22	92

\*номери композицій на рис., б.

Характеристикою структури приповерхневого шару полімера є модуль пружної деформації композиту. Порівняння величин  $tg\delta_0/tg\delta$ , що розраховували за значеннями модулів пружності наповнених композицій, одержаних термічною полімеризацією НЕМА (табл. 2), вказує на зростання жорсткості полімерних ланцюгів у поверхневому шарі при використанні модифікованого наповнювача, тобто при цьому збільшується частка полімера на поверхні неорганічних частинок [3].

Згідно до результатів, наведених в [8], присутність акриламідного комплексу нітрату кобальту сприяє формуванню зшитої структури. Результати нашого дослідження вказують, що при полімеризації НЕМА, ініційованої акриламідним комплексом, формується сітка з жорстких макромолекул, високою щільністю перехресних зшивок, проте з розпушеним пакуванням макромолекул (табл. 2 та 3). Введення вихідного аеросилу в полімер сприяє зростанню концентрації перехресних зшивок, на що вказує зростання температури скловання та зменшення молекулярної маси сегмента. Можливо, це пов'язано із сорбцією на поверхні наповнювача саме молекул комплексу, що сприяє зменшенню адсорбційної взаємодії НЕМА-аеросил. Зменшення взаємодії полімер-наповнювач підтверджується зміною величини параметра  $B$  (табл. 2). В результаті утворюється структура з жорсткими макромолекулярними ланцюгами в об'ємі (збільшення рівноважного модуля), та гнучкими ланцюгами у приповерхневому шарі ( $tg\delta_0/tg\delta < 1$ , що відповідає зменшенню величини модуля пружності наповненого полімера порівняно з ненаповненою системою). Наповнення полімера гідридкремнеземом незначним чином змінює гнучкість макромолекул у приповерхневому шарі, проте впливає на формування структури в об'ємі.

## Висновки

Встановлено, що при присутність аеросилу при термічній полімеризації НЕМА перешкоджає утворенню просторової сітки зшивок, що віднесено до значної адсорбційної

взаємодії мономер-наповнювач. При наповненні полімера гідридкремнеземом спостерігається впорядкування структури у приповерхневому шарі та структурування матеріалу в процесі як термічної, так і ініційованої полімеризації. У присутності при полімеризації НЕМА акриламідного комплексу нітрату кобальту створюються умови для формування розпушеної структури з високою щільністю перехресних зв'язок при наповненні як вихідним аеросилом, так і гідридкремнеземом на його основі.

## Література

1. Ботьбух Ю.М., Тьортих В.А. Реакція гідросиліювання в системі гідридкремнезем-2-гідроксіетилметакрилат // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2003. – Вип. 9. – С.37-43.
2. Tertykh V.A. , Bolbukh Yu.N. , and Yanishpolskii V.V. Effect of initial and modified fumed silicas on polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate // Proceed. Eurofillers2003, University of Alicante / J.M. Martin-Martinez (Ed.) – 2003. – P.383-385.
3. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977.– 304 с.
4. Ginic-Markovic M., Choudhury N.R., Dimopoulos M., Williams D.R.G., and Matison J. Characterization of elastomers compounds by thermal analysis // Thermochim. Acta. – 1998. – V. 36. – P.87-95.
5. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий.– М.: Химия, 1988.– 271 с.
6. Lipatov Y.S. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids // Prog. Polym. Sci. – 2002. – V. 27, N 9. – P.1721-1801.
7. Shumsky V.F., Getmanchuk I.P., and Lipatov Y.S. Effect of a filler on the reological and mechanical properties of the liquid-crystalline polyester-poly(methylmethacrylate) blends // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – V. 76, N 7. – P.993-999.
8. Савостьянов В.С., Белов Г.П., Крицкая Д.А., Помогайло А.Д., Пономарев А.Н. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 16. Особенности термической полимеризации акриламидных комплексов переходных металлов // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1990. – № 5. – С.1015-1019.