

# Термічна стійкість органо-неорганічних нанокомпозитів на основі системи диметакрилат-тетраетоксисилан та їхні кінетичні особливості

Г.І. Хованець<sup>1</sup>, О.Ю. Макідо<sup>1</sup>, В.В. Кочубей<sup>2</sup>, Ю.Г. Медведевських<sup>1</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>Національний університет “Львівська політехніка”

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

*Досліджено вплив складу гібридних органо-неорганічних композитів на основі системи  $\alpha$ - $\omega$ -диметакрилоїл(тридіетиленоксидтерефталат) (МГФ-9) – тетраетоксисилан (ТЕОС) на їхні кінетику фотоініційованої полімеризації до глибоких конверсій, термічні властивості та молекулярну структуру. Виявлено залежність значень максимальної швидкості полімеризації, конверсії та часу її досягнення від співвідношення компонентів МГФ-9 : ТЕОС у композиції. Показано, що введення неорганічного наповнювача у матрицю полімеру сприяє зростанню термостабільності матеріалу. З'ясовано, що максимальну термічну стійкість має композит за співвідношення компонентів МГФ-9 : ТЕОС, рівного 90 : 10 % об. Такий композит характеризується максимальною високою швидкістю полімеризації на стадії автоприскорення за мінімального часу її досягнення. Отримані експериментальні дані підтверджують залежність кінетики полімеризації і властивостей нанокомпозитів від співвідношення органічної та неорганічної складових системи. При цьому така залежність має нелінійний характер, що пояснюється структурою утвореного композиту.*

**Ключові слова:** органо-неорганічний нанокомпозит, фотоініційана полімеризація, кінетика до глибоких конверсій, термогравіметрія, диференціальний термічний аналіз.

## Вступ.

Останніми десятиліттями стрімко розвиваються дослідження з розробки нових полімерних композиційних матеріалів на основі органо-неорганічних систем. У загальновизначеному сенсі під терміном «композиційні матеріали» розуміють гетерофазні системи, що отримують з двох або більше компонентів, де один з них матриця, в якій певним чином розподілений інший компонент (компоненти), відокремлений від матриці границею поділу [1].

Полімерний нанокомпозит – це двофазний матеріал, в якому органічна і неорганічна фази розподілені одна в одній на нанорівні. Вдало поєднуючи органічну і неорганічну складові системи, їхні співвідношення та умови проведення синтезу, можна сумувати властивості окремих компонентів отриманих композитів, тим самим покращуючи їхні експлуатаційні характеристики, а також отримати нові унікальні властивості [2, 3]. Нанокомпозити на основі органічних полімерів володіють здатністю до формування, яка забезпечує легкість виготовлення матеріалів заданої форми. Гібридні

органо-неорганічні композити (ГОНК) перспективні як захисні покриття, полімерні електроліти, мембрани для використання їх у медицині, оптиці, мікроелектроніці і т.д. [4].

Один із поширених методів отримання ГОНК – золь-гель синтез та їх формування у процесі сумісної полімеризації із сумішшю рідких органічного і неорганічного компонентів. При використанні золь-гель технології неорганічний компонент ковалентно чи фізичними взаємодіями зв’язується з органічною складовою з утворенням нанокомпозитних матеріалів, які характеризуються рівномірним розподілом неорганічного компонента в матриці і відсутністю істотної сегрегації фаз [5]. Крім того, такий метод синтезу твердотільних зразків виключає необхідність очищення компонентів, що актуально для практичного застосування. Використання кремнеземних наповнювачів приводить до покращення фізико-механічних характеристик і довговічності покриття, теплостійкості, стійкості до дії води, перепаду температур, сонячної радіації. Для досягнення

потрібного комплексу властивостей часто буває достатньо ввести в композицію на основі традиційного полімеру незначну кількість функціональної кремнеземної добавки [6].

Однак загальні закономірності взаємозв'язку між співвідношеннями вихідних компонентів і властивостями нанокомпозиту мають індивідуальний характер. Серед чинників, що впливають на властивості ГОНК, велику роль відіграють фізичні фактори. Виникнення міжфазної взаємодії, геометричні обмеження простору полімеризації полімеру, зростання вільного об'єму полімеру при додаванні неорганічного компонента впливають на фізико-хімічні та механічні властивості композитів [7].

Раніше нами проведені дослідження кінетики фотополімеризації системи 2-гідроксістилметакрилат – тетраетоксисилан до глибоких конверсій, фізико-хімічних і механічних властивостей отриманих композитів [8, 9]. Показано, що значення максимальної швидкості полімеризації, конверсії та часу її досягнення залежать від співвідношення ГЕМА : ТЕОС у системі. При цьому дані, отримані при вивчені мікротвердості, термомеханічних і термічних властивостей композитів, добре корелюють між собою. З'ясовано, що оптимальне співвідношення ГЕМА:ТЕОС дорівнює 95:5 % об., за якого композит характеризується високою термічною стійкістю та покращеними фізико-механічними властивостями.

З метою визначення впливу будови полімерної матриці на кінетичні та термічні властивості органо-неорганічних композитів був підібраний поліфункциональний сітчастий диметакрилат. В роботі наведені результати досліджень впливу вмісту ТЕОС на кінетику фотополімеризації системи диметакрилат–тетраетоксисилан до глибоких конверсій, на термічну стійкість отриманих органо-неорганічних композитів МГФ-9–ТЕОС та їхню молекулярну структуру.

#### Експериментальні дані.

Для досліджень використовували мономер  $\alpha,\omega$ -диметакрилоїл-(тридієтиленоксидтерефталат) (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); фотополімеризаційний ініціатор 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 очищували змішуванням з попередньо активованим порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і подальшим центрифугуванням.

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

651 (зразок 5). Ці композити були отримані методом фотополімеризації. Вміст фотополімеризатора у всіх випадках становив 2 % мол. з розрахунку на мономер. Розчин фотополімеризатора у мономері змішували з попередньо приготовленою золь-системою за співвідношення компонентів відповідно ТЕОС:Н<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 2,20:0,36:4,08:0,0072 (мл.). Змішування проводили за допомогою магнітної мішалки впродовж 20 хв. за кімнатної температури. Таким чином отримували вихідні композиції на основі системи МГФ-9–ТЕОС за різних співвідношень компонентів, які використовували в подальших дослідженнях кінетики полімеризаційного процесу та термічної стійкості композитів.

Кінетику стаціонарної фотополімеризації системи МГФ-9–ТЕОС досліджували в тонких плівках, закритих від доступу кисню повітря покривним склом, з використанням лазерного інтерферометра під дією УФ-опромінення лампи ДРТ-400. З отриманої вихідної системи МГФ-9–ТЕОС відбирали дозатором 0,04 мл рідкої фотокомпозиції та піддавали фотополімеризації за кімнатної температури та постійної інтенсивності 48 Вт/м<sup>2</sup> УФ-опромінення до глибоких конверсій. Відносну інтегральну конверсію ( $P$ ) оцінювали за відношенням поточної контракції шару фотокомпозиції до граничної контракції (за  $t \rightarrow \infty$ ). Експериментальна похибка вимірювання лінійної усадки композицій становить  $2,24 \times 10^{-7}$  м. Відносна похибка експерименту змінюється залежно від товщини плівки і становить 2–10 %. Результати експерименту зображали у вигляді інтегральних кінетичних кривих «відносна конверсія  $P$  – час  $t$  (с)» та їхніх диференціальних аноморфоз. Статистичний аналіз отриманих кінетичних експериментальних кривих виконували з використанням програми ORIGIN. Для підвищення вірогідності отриманих експериментальних даних щодо кожної умови проведення експерименту отримували від трьох до шести кінетичних кривих, які потім усереднювали в форму однієї кінетичної кривої. Це пов'язано з флюктуацією чутливістю процесу полімеризації, особливо на стадії автоприскорення [10].

Для дослідження термічної стійкості отримані вихідні композиції на основі системи МГФ-9–ТЕОС дозатором поміщають у скляні пробірки, закриті від доступу кисню повітря покривним склом, і піддавали фотополімеризації під дією УФ-опромінення лампи ДРТ-400 інтенсивністю 48 Вт/м<sup>2</sup> до повного завершення процесу полімеризації. Зразки готували у формі циліндра діаметром 9,0 і висотою 10,0 мм. Після завершення полімеризації 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.

Термічне дослідження порошків композитів системи МГФ-9–ТЕОС проводили на основі комплексного термогравіметричного та диференціального термічного

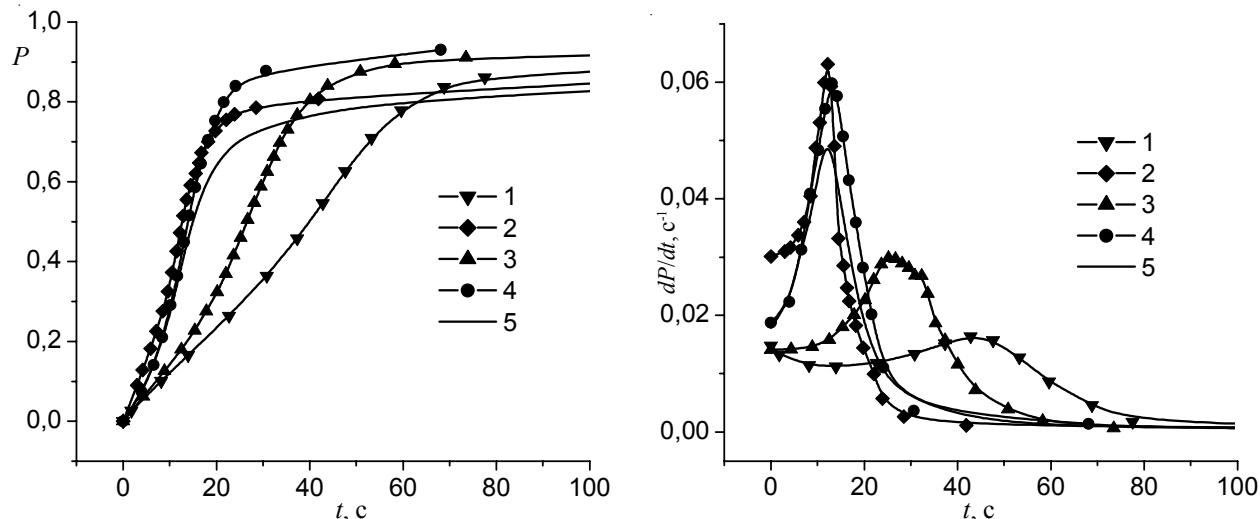


Рис. 1. Інтегральні та диференціальні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи МГФ-9 : ТЕОС за вмісту ТЕОС: 20 (1); 10 (2); 5 (3); 2,5 (4) і 0 % об. (5) (номери кривих співпадають з номерами зразків у табл. 1)

аналізів на дериватографі Q-1500D системи “Паулік – Паулік – Ердай” з реєстрацією аналітичних сигналів за допомогою комп’ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі за швидкості нагрівання 5 °C/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 200 мг. Еталонною речовиною був оксид алумінію. Дослідження проводили в діапазоні температур 20 – 600 °C.

#### Отримані результати дослідження та їх обговорення.

Зіставлення отриманих усереднених інтегральних та диференціальних кінетичних кривих полімеризації системи МГФ-9–ТЕОС показано на рис. 1.

Усі інтегральні кінетичні криві незалежно від складу систем, що полімеризуються, мають типовий S-подібний вигляд, як у разі гомополімеризації МГФ-9, і складаються тільки з двох ділянок: автоприскорення і

автогальмування. Методом числового диференціювання інтегральних кінетичних кривих визначено максимальну швидкість ( $W_{0,c}$ ) полімеризації на стадії автоприскорення та відповідній конверсії ( $P_{0,c}$ ) і час ( $t_{0,c}$ ) її досягнення (табл. 1).

З наведених експериментальних результатів видно, що характер кривих і кінетичні параметри полімеризації композитів залежать від вмісту неорганічного компонента у системі. Так за вмісту ТЕОС 2,5 і 10,0 % об. (криві 2 і 4, рис. 1) кінетичні криві та їхні параметри полімеризації практично не відрізняються від таких для чистого МГФ-9 + IR 651 (крива 5, рис. 1): незначне зростання максимальної  $W_{0,c}$  полімеризації на стадії автоприскорення за однакового  $t_{0,c}$  її досягнення (рис. 1, табл. 1). Для композитів за співвідношення компонентів

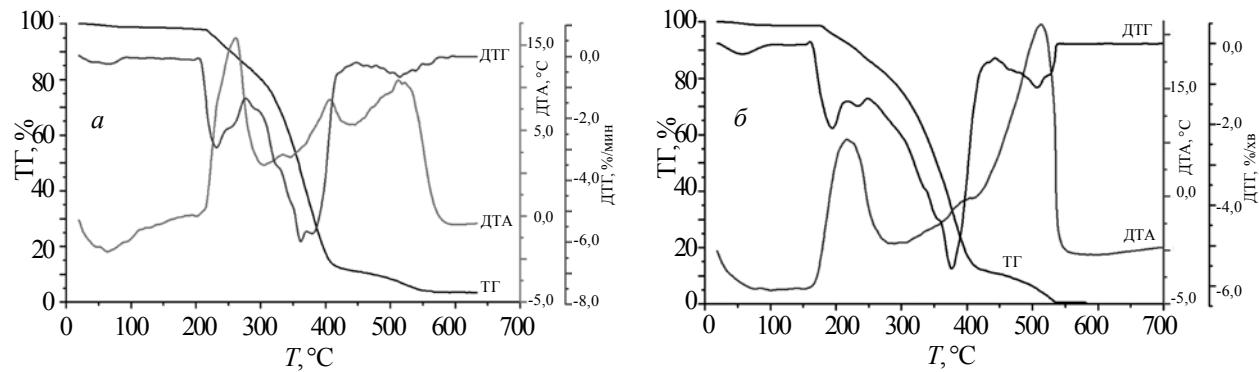


Рис. 2. Термограми композитів МГФ-9 : ТЕОС за вмісту ТЕОС: 20 (а) і 0 % об. (б)

Таблиця 1. Кінетичні параметри фотополімеризації системи МГФ-9–ТЕОС за різних співвідношень компонентів

Номер кривої	Композиція, % об.	$W_{0,c}$ , $\text{с}^{-1}$	$P_{0,c}$	$t_{0,c}$ , с
1	МГФ-9:ТЕОС=80:20	0,016	0,55	43
2	МГФ-9:ТЕОС=90:10	0,063	0,47	12
3	МГФ-9:ТЕОС=95:5	0,030	0,46	25
4	МГФ-9:ТЕОС=97,5:2,5	0,060	0,45	13
5	МГФ-9+IR 651, 2 % мол.	0,050	0,34	12

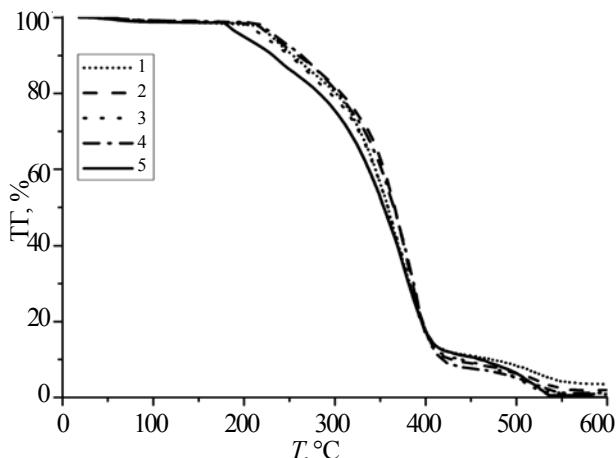


Рис. 3. ТГ-криві термічної деструкції композитів МГФ-9 : ТЕОС за вмісту ТЕОС: 20 (1); 10 (2); 5 (3); 2,5 (4) і 0 % об. (5)

МГФ-9:ТЕОС = 95:5 і 80:20 % об. (криві 1 і 3, рис. 1) спостерігали зменшення  $W_{0,c}$  і збільшення  $t_{0,c}$  її досягнення. При цьому  $P_{0,c}$  на стадії автоприскорення плавно зростає зі збільшенням вмісту неорганічного компонента ТЕОС у системі (рис. 1, табл. 1). Отримані полімерні композити, незалежно від співвідношення компонентів, прозорі, міцні, еластичні та однорідні за структурою. Така нелінійна залежність параметрів полімеризації від вмісту ТЕОС композитів на основі МГФ-9 – ТЕОС, на відміну від композитів ГЕМА – ТЕОС [8], опосередковано вказує на вплив будови полімерної матриці на властивості отриманих композитів.

Для підтвердження цього припущення проведено дослідження термічної стійкості зразків композитів. Результати термолізу досліджуваних композитів подані на прикладі зразків 1 і 5 (рис. 2). Термограми – 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. На рис. 3 – 5 наведено порівняння кривих ТГ, ДТГ і ДТА досліджених зразків.

Як видно з отриманих даних, криві термічної деструкції композитів, хоча і подібні за формою, однак характеризуються певними відмінностями залежно від

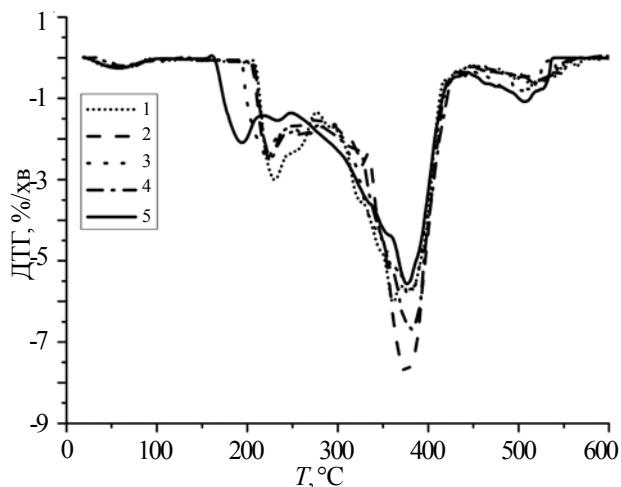


Рис. 4. ДТГ-криві термічної деструкції композитів МГФ-9 : ТЕОС за вмісту ТЕОС: 20 (1); 10 (2); 5 (3); 2,5 (4) і 0 % об. (5)

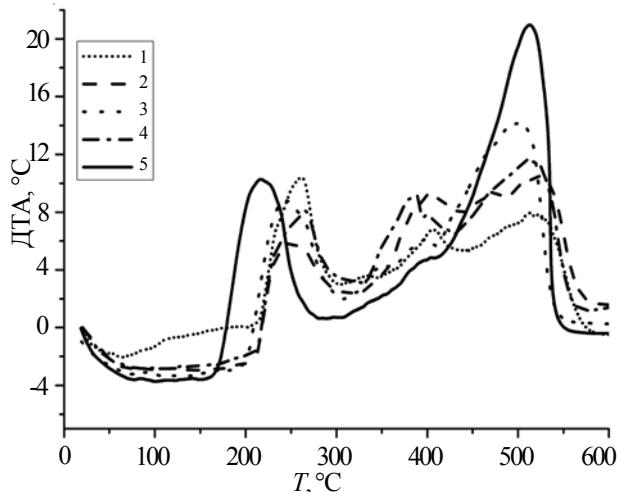


Рис. 5. ДТА-криві термічної деструкції композитів МГФ-9 : ТЕОС за вмісту ТЕОС: 20 (1); 10 (2); 5 (3); 2,5 (4) і 0 % об. (5)

вмісту неорганічної складової в системі МГФ-9 – ТЕОС.

Процес термічної деструкції для всіх досліджуваних зразків багатостадійний, на що вказує наявність декількох екстремумів на кривих ДТГ і ДТА. Температурні інтервали кожної стадії та зміна маси для всіх

Таблиця 2. Результати термічного аналізу зразків системи МГФ-9 – ТЕОС

	Стадія	Система МГФ-9 – ТЕОС				
		Зразок 1 80:20	Зразок 2 90:10	Зразок 3 95:5	Зразок 4 97,5:2,5	Зразок 5 Чистий МГФ-9
Температурний інтервал, °C	I	20–212	20–208	20–198	20–212	20–166
	II	212–303	208–313	198–300	212–324	166–254
	III	303–448	313–443	300–420	324–431	254–415
	IV	448–590	443–576	420–560	431–573	415–560
Втрата маси, %	I	2,04	1,62	1,57	1,38	1,33
	II	18,50	20,03	19,63	25,19	13,11
	III	68,24	69,31	67,49	64,38	72,73
	IV	7,54	7,32	10,20	7,35	12,83

зразків подані в табл. 2.

В температурному інтервалі 20–212 °C, на першій стадії термолізу, на кривих ДТА зразків 2–5 (рис. 5) спостерігали появу єндотермічного ефекту, який супроводжується незначною втратою маси і відповідає виділенню летких компонентів, що входять до складу зразків, та їх розм'якшення. На термограмі зразка 1, що характеризується максимальною кількістю ТЕОС, на відміну від інших зразків, у температурному інтервалі 110–212 °C спостерігали відхилення кривої ДТА в область екзотермічних ефектів, що можна пояснити завершенням полімеризаційних процесів неорганічної складової композиту, швидкість яких менша, ніж для чистого полімеру.

В температурному інтервалі 198–324 °C, на другій стадії термолізу, на кривих ТГ зразків 1–4 (рис. 3) спостерігали незначну втрату маси, яка супроводжується появою чітких екзотермічних ефектів на кривих ДТА і відповідає одночасному перебігу деструктивних і термоокисних процесів у зразках. Зразок 5 відрізняється нижчою термостійкістю у порівнянні зі зразками композитів, термоокисні та деструктивні процеси в цьому зразку зміщені в область нижчих температур (166–254 °C).

Слід відмітити, що термічна стійкість зразків композитів також істотно залежить від вмісту в них неорганічної складової. Нижчою термостійкістю порівняно зі зразками інших композитів відрізняються зразки 1 і 3 (МГФ-9:ТЕОС = 80:20 та 95:5 % об. відповідно). В процесі термічної деструкції вони інтенсивніше втрачають масу. Термічна деструкція зразка 1 супроводжується появою найглибшого екстремуму на кривій ДТГ. Початок термічної деструкції та максимум екстремуму кривої ДТГ зразка 3 зміщені в область нижчих температур (рис. 4). Термоокисні процеси в зразках 1 і 3 супроводжуються появою більш яскравих екзотермічних ефектів на кривих ДТА порівняно зі зразками 2 і 4 (рис. 5).

Зразки композитів 2 і 4 (вміст ТЕОС 10,0 і 2,5 % об. відповідно) відрізняються вищою термостійкістю. Термоокисні та деструктивні процеси в цих зразках супроводжуються менш інтенсивною втратою маси та появою менш глибоких екстремумів на кривих ДТГ (рис. 3, 4).

Згорання залишків термоокисної деструкції органічної складової композитів, на третьій стадії термолізу, відбувається в температурному інтервалі 300–448 °C. Цьому процесу відповідає найбільш інтенсивна втрата маси зразків (рис. 3), поява найглибшого мінімуму на кривих ДТГ (рис. 4) та найбільш яскравого екзотермічного ефекту на кривих ДТА (рис. 5). Для зразка 5 (чистий МГФ-9) згорання залишків деструкції зміщене в область нижчих температур (254–415 °C).

Згорання карбонізованого залишку органічної складової зразків, на четвертій стадії термолізу, відбувається в температурному інтервалі 415–660 °C. Цьому

процесу відповідає поява найбільш яскравих екстремумів на кривих ДТА зразків. Для зразка 5 згорання піролітичних залишків завершується повною втратою маси та супроводжується найбільшим за величиною тепловим ефектом на кривій ДТА (рис. 5).

За результатами термічного дослідження можна зробити висновок, що наявність у зразках композитів неорганічної складової приводить до зростання їх термічної стійкості. Разом з тим, залежність термостійкості від вмісту ТЕОС у зразках, як і параметрів полімеризації, достатньо складна. Можна припустити, що причиною таких відмінностей є фактор структури утвореного композиту, який буде залежати від типу та сили зв'язку між компонентами. На відміну від ГЕМА, для якого характерне утворення хімічних зв'язків з ТЕОС, для складного ефіру  $\alpha,\omega$ -диметакрилол-(триетиленоксидтерефталат) МГФ-9 наявність карбонільних груп у ланцюзі приводить до утворення слабких водневих зв'язків між органічним і неорганічним компонентами системи [6]. Отже, при утворенні композиту може виникнути структура, в якій органічні молекули включені у неорганічні сітки гелю, що формується, або на впаки, неорганічні молекули чи їх агломерати захоплені в органічні макроструктури, що буде залежати від співвідношення компонентів у вихідній суміші [7].

За даними термічного аналізу наявність у зразку 4 незначної кількості ТЕОС (2,5 % об.) зумовлює високу стійкість зразка до деструктивних процесів. Такий факт можна пояснити тим, що при введенні малої кількості неорганічного компонента у полімер утворюється структура, в якій неорганічний компонент вбудовується в полімерну матрицю у вигляді наночастинок. Оскільки вбудова відбувається в першу чергу в мікрообластях з меншою щільністю – дефектних і slabko-zshitzhих 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 виявляє армувальний вплив на властивості полімеру і сприяє ефекту малих добавок [11, 12], практично не впливаючи на процес полімеризації полімеру. Швидкість полімеризації при цьому зростає незначною мірою, час полімеризації залишається практично сталим.

Подальше зростання вмісту ТЕОС у композиті (зразок 3) приводить до зниження термічної стійкості, що можна пояснити утворенням перехідної неупорядкованої органо-силікатної структури, в якій у процесі полімеризації можливе виділення неорганічного компонента в окрему фазу у вигляді кластерів. Ймовірно, саме за рахунок повільної полімеризації кластерів ТЕОС зменшується максимальна швидкість полімеризації (табл. 1). Така полімерна система, порівняно з іншими композитами, демонструє і низьку термостійкість [7]: температура початку деструкції зразка 3 зміщена в

область нижчих температур.

При зростанні кількості ТЕОС до 10 % об. (зразок 2) у структурі відбувається утворення просторовоозшитої сітки неорганічного компонента, реалізується так звана взаємопроникна структура, що характеризується високим рівнем впорядкованості системи. Полімеризація компонентів у системі відбувається паралельно, тим самим не впливаючи на швидкість полімеризації один одного (табл. 1). Ріст регулярності будови ланцюгів кopolімерів приводить до посилення взаємодії притягання елементів макромолекулярного клубка, що сприяє зростанню його густини і, як наслідок, визначає зниження інтенсивності процесу термоокисної деструкції [13].

Для композиту з максимальною кількістю неорганічної фази (зразок 1) агрегати частинок  $\text{SiO}_2$  [14] утворюють єдину жорстку матрицю з розчиненими в ній макромолекулами органічного полімеру. Швидкість полімеризації композиту при цьому лімітується швидкістю полімеризації неорганічного компонента. Повільна полімеризація дає можливість отримати композит із максимальним значенням конверсії. Однак така структура буде характеризуватися розшаруванням фаз, що в процесі термоокисної деструкції приводить до

збільшення вигорання органічної складової на поверхні розділу фаз (рис. 3).

### Висновки.

Дослідженнями показано, що в органо-неорганічних композитах системи МГФ-9–ТЕОС швидкість фотоініціованої полімеризації та її час залежать від складу композиту. Така залежність має нелінійний характер, що пов’язано зі структурою утвореного композиту, яка залежить від співвідношення органічної та неорганічної складових системи. Конверсія полімеризації зі збільшенням концентрації ТЕОС у композиті зростає в порівнянні з такою для чистого полімеру МГФ-9. Введення неорганічного наповнювача ТЕОС у матрицю полімеру МГФ-9 також сприяє зростанню термостабільності матеріалу. При цьому характер залежності термічної стійкості композиції і швидкості полімеризації від вмісту неорганічного компонента ідентичний. Визначено, що для забезпечення максимальної термостійкості досліджуваного органо-неорганічного композиту МГФ-9–ТЕОС вміст неорганічної фази має становити 10 % об. Такий композит характеризується максимально високою швидкістю полімеризації на стадії автоприскорення за мінімального часу її досягнення.

## References

1. Kerber M.L. et al. Ed. by Berlin A.A. Polymer composite materials, Properties, structure and technology, Saint Petersburg: Profession, 2011: 560. ISBN 978-5-93913-130-8.
2. Poole C., Owens F. Nanotechnologies, Moscow: Technosphere, 2006: 336.
3. Gusev A.I. Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology, Moscow: Fizmatlit, 2005: 416. ISBN 5-9221-0582-5.
4. Shilova O.A., Shilov B.B. Nanocomposite oxide and organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel method. Synthesis, properties and application. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 2003, **1**, №1: 9–83.
5. Revo S.L., Avramenko T.G., Dashevskyi M.M., Ivanenko E.A., Boshko O.I. Effect of the filler dispersity on mechanical and electrical properties of the fluoroplastic-thermally exfoliated graphite nanocomposite material, Polymer Journal, 2013, **35**, № 2: 186–191.
6. Hua Z., Shishan W., Jian S. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications, Chemical Reviews, 2008, **108**, № 9: 3893–3957.
7. Chaoxu L., Juntao W., Zhao J., Zhao D., Fan Q. Effect of inorganic phase on polymeric relaxation dynamics in PMMA/silica hybrids studied by dielectric analysis, European Polymer Journal, 2004, **40**, № 8: 1807–1814.
8. Khovanets' G., Medvedevskikh Yu., Zakordonskiy V. Synthesis and thermomechanical properties of polymer-silica composites, Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry, 2014, **55**, Pt. 2: 432–441.
9. Khovanets' G.I., Medvedevskikh Yu.G., Zakordonskiy V.P., Kochubey V.V. Physico-chemical and mechanical properties of organic-inorganic composites, Polymer Journal, 2015, **37**, № 4: 369–374.
10. Berlin A.A., Korolev G.V., Kefeli T.Ya., Sivergin Yu.M. Acrylic oligomers and materials on their basis, Moscow: Chemistry, 1983: 232.
11. Pomogailo A.D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites, Russian Chemical Reviews, 2000, **69**, № 1: 53–80.
12. Zhil'tsova S. V. Anhydride cured epoxy-silica nanocomposites obtained via the sol-gel method, Visnyk of the Donetsk University. Series A. Natural Sciences, 2014, **1**: 144–151.
13. Ivanchev S.S., Mesh A.M., Reichelt N., Khaikin S.Ya., Hesse A., Myakin S.V. Preparation of nanocomposites by alkoxysilane hydrolysis in a polypropylene matrix, Polymer Science. Series A, 2002, **44**, № 6: 623–627.
14. Dolbin I.V., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structural stabilization of polymers: the fractal models, Moscow: Academy of Natural Sciences, 2007: 328. ISBN 978-5-91327-007-8.

Надійшла до редакції 28 квітня 2016 р.

## Термическая стойкость органо-неорганических нанокомпозитов на основе системы диметакрилат-тетраэтоксисилана и их кинетические особенности

Г.І. Хованец<sup>1</sup>, Е.Ю. Макидо<sup>1</sup>, В.В. Коцубей<sup>2</sup>, Ю.Г. Медведевских<sup>1</sup>

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

За, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

<sup>2</sup>Национальный университет “Львовская политехника”

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

*Исследовано влияние состава гибридных органо-неорганических композитов на основе системы а,ω-диметакрилоил(тридиэтиленоксидтерефталат) (МГФ-9) – тетраэтоксисилан (ТЭОС) на их кинетику фотоинициированной полимеризации до глубоких конверсий, термические свойства и молекулярную структуру. Выявлена зависимость значений максимальной скорости полимеризации, конверсии и времени ее достижения от соотношения компонентов МГФ-9 : ТЭОС в композиции. Показано, что введение неорганического наполнителя в матрицу полимера способствует росту термостабильности материала. Установлено, что максимальную термическую устойчивость имеет композит при соотношении компонентов МГФ-9 : ТЭОС, равном 90 : 10 % об. Такой композит характеризуется максимально высокой скоростью полимеризации на стадии автоускорения при минимальном времени ее достижения. Полученные экспериментальные данные подтверждают зависимость кинетики полимеризации и свойств нанокомпозитов от соотношения органической и неорганической составляющих системы. Данная зависимость носит нелинейный характер, что объясняется структурой образованного композита.*

**Ключевые слова:** органо-неорганический нанокомпозит, фотоинициированная полимеризация, кинетика до глубоких конверсий, термогравиметрия, дифференциальный термический анализ.

## Thermal stability of organic-inorganic nanocomposites based on system of dimethacrylate-tetraethoxysilane and their kinetic features

Г.І. Хованец<sup>1</sup>, О.Ю. Макидо<sup>1</sup>, В.В. Коцубей<sup>2</sup>, Ю.Г. Медведевских<sup>1</sup>

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

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

<sup>2</sup>National University “Lvivska Politehnika”

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

*The influence of hybrid organic-inorganic composites based system α,ω-dimethacryloyl (triethyleneglycidylterephthalate) (MGF-9) - thetaethoxysilane (TEOS) on the kinetics of photoinitiated polymerization to deep conversion, thermal properties and molecular structure was investigated. The dependence of the values of the maximum speed of polymerization, conversion and time to its achieving on the ratio of MGF-9 : TEOS in the composition was detected. It is shown that the introduction of inorganic filler in the polymer matrix promotes thermal stability of the material. It was found that the maximum thermal stability of a composite MGF-9 : TEOS with the ratio 90 : 10 % vol. This composite is characterized by high speed of polymerization on the stage of autoacceleration with minimal time to achieve it. The obtained experimental data confirm the dependence of kinetics of polymerization and properties of nanocomposites on the ratio of the organic and inorganic component of system. This dependence is not linear, due to the structure of the formed composite.*

**Keywords:** organic-inorganic nanocomposite, photoinitiated polymerization, kinetics to deep conversion, thermogravimetry, differential thermal analysis.