

References

1. Gomelya M., Hrabitchenko V., Trokhymenko A., Shabliy T. (2016), "Research into ion exchange softening of highly mineralized waters", *Eastern-European journal of Enterprise Technologies*, no 4/10 (82), pp. 4–9.
2. Epsztein R., Nir O., Lahav O., Green M. (2015), "Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme", *Chemical Engineering Journal*, no 279, pp. 372–378.
3. Gomelya M., Trohymenko A., Hlushko O., Shabliy T. (2018), "Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies pollution", *Eastern-European Journal of enterprise technologies*, no 1/10 (91), pp. 55–61.
4. Htira T., Cogné C., Gagniere E., Mangin D. (2018), "Experimental study of industrial wastewater treatment by freezing", *Journal of Water Process Engineering*, . no 23, pp. 292–298.
5. Ferry J., Widyolar B., Jiang L., Winston R. (2020), "Solar thermal wastewater evaporation for brine management and low pressure steam using the XCPC", *Applied Energy*, no 265.
6. Wenyi Deng, Yaxin Su, Weichao Yu. (2013), "Theoretical calculation of heat transfer coefficient when sludge drying in a nara-type paddle dryer using different heat carriers", *Procedia Environmental Sciences*, no 18, pp. 709–715.
7. Chafi M., Gourich B., Essadki A., Vial C., Fabregat A. (2011), "Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye", *Desalination*, no 281, pp. 285–292.
8. Trus I., Gomelya M., Radovenchik Y. (2013), "Sposib koncentruvannja rozchyniv lughu pry elektrokhimichnij pererobci eljuativ, shho mistjatj soli natriju", *Skhidno-Jevropejskij zhurnal peredovykh tekhnologij*. no 5/6 (65). pp. 20–23.

УДК 678.664

**ФОМЕНКО² А. О., к. ф.-м. н.; ОВСЯНКИНА¹ В. О., к.х.н., доцент;
ШАХНОВСЬКИЙ¹ А. М., к.т.н., доцент; ШИЩИМЕНКО¹ А. В., студент**
Національний технічний університет України
¹«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ГІБРИДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ОЛІГОМЕРНИХ СИЛЕСЕСКВІОКСАНІВ МЕТОДОМ РОЗСПЮВАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ У МАЛИХ ТА ВЕЛИКИХ КУТАХ.

Створення наноструктурованих органо-неорганічних матеріалів – один з перспективних напрямків сьогодення. Головною проблемою, яка виникає при використанні нанопоповнювачів, це важкість забезпечення рівномірного розподілу неорганічної фази в полімерній матриці. Тому більш раціональним є створення наночасток, які здатні ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею. Це забезпечує як рівномірний розподіл неорганічної фази, так і суміщення фаз різної природи. Поліедральні олігомерні силесесквіоксани (ПОСС) заслуговують уваги з точки зору використання їх в якості таких наноструктуруючих агентів. На сьогодні найуживанішими у своєму ряді є октоедральні олігомерні силесесквіоксани. Але їх використання для створення гібридних матеріалів пов'язано з такими труднощами як велика вартість, складність їх синтезу, один тип структурування в системах на їх основі.

Більш доступними, з точки зору одержання, є суміші олігосилесесквіоксанів, що вміщують у своєму складі ПОСС-структури. Разом з тим, не дивлячись на значний прогрес у синтезі наноструктурованих систем на основі сумішей олігосилесесквіоксанів, дослідження властивостей та структури для систем такого типу практично відсутні.

Головною метою статті є дослідження структури отриманих систем на основі олігомерних силесквіоксанів.

Синтезовано суміші олігомерних силесквіоксанів, що містить гідроксильні та третинні аміногрупи (ПОСС-С). Досліджено структуру отриманих зразків методами широко – та малокутового розсіяння рентгенівських променів. Встановлено, що ПУ на основі олігоетерів та сумішей ПОСС формують повністю аморфну структуру. Це відбувається незалежно від типу полімерної матриці та морфології. Наявність суміші ПОСС заважає утворенню кристалів з органічної фази. Встановлено, що загальний аморфізм тонкої структури досліджуваного ПУ зумовлений здатністю суміші олігосилесквіоксанів знижувати щільність полімерної матриці та незначною здатністю суміші ПОСС створювати кристали та кристаліти.

Серед речовин, що містять кремній, ПОСС займають проміжне місце між силосанами та силікатами. З іншого боку, їх можна віднести до сферичних силосанів, оскільки вони складаються з багатограних структур, морфологічно еквівалентних кулі. Завдяки наявності функціональних груп можна позбутися значної нестачі силосанів (не утворюють волокон і плівок) через їх низьку міжмолекулярну взаємодію.

Силесквіоксани можуть перероблятися при більш низьких температурах, як у чистому вигляді, так і в сумішах, а також вони не містять слідів металів. Системи на основі ПОСС та полімерів мають синергетичні властивості. Здатність до самоорганізації систем на основі ПОСС є дуже великою перевагою. Це дозволяє отримувати органо-неорганічні матеріали з більш досконалою структурною ієрархією. Одним із напрямків застосування синтезованих зшитих гібридних органо-неорганічних систем -отримання протонопровідних мембран водневих двигунів.

Ключові слова: полімерна матриця, силесквіоксани, суміші, синтез, розсіяння променів, структура.

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2020.207816

© Фоменко А. О., Овсянкін В. О., Шахновський А. М., Ніщименко А. В., 2020.

Постановка проблеми. Сучасні умови сьогодення вимагають створення матеріалів, які б задовольняли цілий низці вимог: були б екологічними, поєднували в собі позитивні властивості як високомолекулярних, так і неорганічних сполук. Внаслідок термодинамічної несумісності існує складність у забезпеченні рівномірного розподілу фаз різної природи. Одним із шляхів вирішення проблеми – створення гібридних органо-неорганічних матеріалів, в яких одна із фаз має нанорозміри, які ковалентно зв'язані з іншою фазою.

Аналіз попередніх досліджень. Аналізуючи літературні дані, можна зробити висновок, що можливість прививати до полідральних ядер силесквіоксанів бічні групи різної природи дає можливість отримувати матеріали з наперед заданими властивостями. Це робить даний напрямок дуже актуальним та перспективним з точки зору отримання сучасних матеріалів.[1-6]. Також із-за таких особливостей ПОСС можливо отримувати гібридні матеріали на їх основі з різною морфологією: лінійні, розгалуженні, зшиті та зіркоподібні системи. В даній роботі досліджено структуру гібридних систем на основі олігомерних силесквіоксанів методом розсіювання рентгенівських променів у малих та великих кутах.

Метою статті є синтез та дослідження структури отриманих систем методом рентгеноструктурного аналізу.

Методика роботи. Суміші олігомерних силесквіоксанів отримували за методикою [1,4], але було введено стадію переосадження продукту з метанольного розчину в ацетон. Перший етап проводили в масі, до (амінопропіл)триетоксисилану при перемішуванні та льодяному охолодженні по краплинах додавали гліцидол. Після цього температуру реакційної суміші піднімали до 230^oC і витримували протягом 1 год. Отриману сполуку розчиняли в метанолі і здійснювали її гідролітичну конденсацію водним розчином HF при перемішуванні протягом 2 год. Потім при тиску 2-3 мм.рт.ст. видаляли метанол, етанол, воду і висушували продукт при 40^oC до сталої маси. Синтезовану суміш переосаджували ацетоном з розчину в метанолі.

Синтез сумішей олігомерних силесквіоксанів з карбоксильні бічними групи. Синтез похідної суміші олігомерних силесквіоксанів, що містить карбоксильні групи в органічному обрамленні силесквіоксанового ядра (ПОСС-СООН-100). До розчину 3,798 г ПОСС-С (0,0475 г-екв) в 8 мл ДМФА при перемішуванні додавали розчин 7,035 г (0,0475 г-екв) фталевого ангідриду в 13 мл ДМФА. Реакційну суміш витримували за кімнатної температури та перемішування протягом 24 год. Частину розчинника видаляли при тиску 2-3 мм.рт.ст., після чого продукт реакції осаджували етиловим спиртом, відділяли фільтруванням і висушували

за температури 60°C у вакуумі. Вихід продукту становив 61%. Вміст COOH груп, %: знайдено 18,91, обчислено 19,20. ІЧ-спектр (см-1): 1000–1180 (ν Si–O–Si), 1240–1280 (ν Si–CH₂), 1720 (ν C=O), 2400 – 3600 (ν OH).

Виклад основного матеріалу. Для дослідження структури отриманих зразків застосовували метод розсіювання рентгенівського випромінювання у великих кутах на установці ДРОН-4-07. На рис. 1 (це було зазначено нами раніше [6]) наведено ширококутові профілі розсіювання за кімнатної температури для зшитих ПОСС-вмістних поліуретанів, гнучкий блок яких містить ПЕГ. Як видно рис. 1, профілі розсіювання досліджуваних систем за кімнатної температури мають дифузний характер, незважаючи на кристалічну природу чистого ПЕГ. На основі цього можна зробити висновок про аморфність тонкої структури даних систем. В табл. 1 наведено основні параметри тонкої структури зшитих ПОСС-вмістних поліуретанів (значення міжплощинних відстаней D_m та значення кутового розширення дифракційних максимумів β).

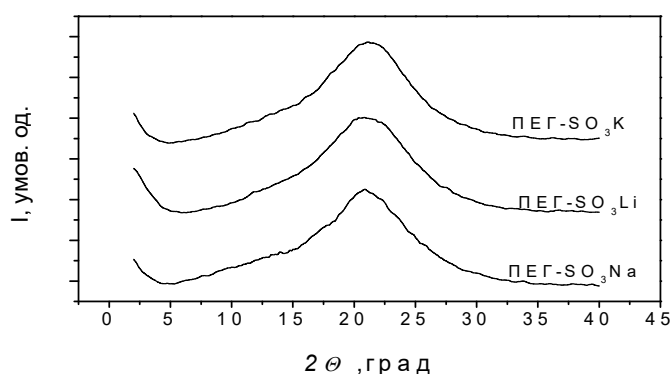


Рис. 1 – Профілі інтенсивності ШКРРП зшитих ПОСС-вмістних ПУ, гнучкий блок яких містить ПЕГ

Таблиця 1 – Параметри тонкої структури зшитих ПОСС-вмістних ПУ, які розраховані з даних ШКРРП

Зразок	D_m , нм	β , град	L, нм
ПЕГ- SO ₃ K	0,215	7,99	1,07
ПЕГ- SO ₃ Li	0,215	8,64	0,99
ПЕГ- SO ₃ Na	0,216	8,96	0,95

Встановлено (табл. 1), що значення міжплощинних відстаней майже співпадають та приблизно дорівнюють 0,22 нм. Формальна зона кореляції міжплощинних відстаней, L була розрахована з допомогою рівняння Шерера. Як видно з табл.1, значення цього параметру не перевищують 2 нм. Цей факт свідчить про аморфний характер структури даних систем.

Дослідження особливостей структури гібридних ПУ зшитої морфології на основі суміші ПОСС та ПЕГ методом МКРРП (малокутове розсіювання рентгенівських променів). На рис.2 представлені профілі МКРРП зшитих ПОСС-вмістних ПУ у подвійному логарифмічному масштабі ($\lg I$ vs $\lg q$). З рисунка видно, що усі наведені профілі мають дифузний характер, а отже не можливо виявити особливості мікрофазової структури зшитих ПУ з використанням класичного підходу до трактування цих профілів. Тому для одержання додаткової інформації про мікрофазову структуру зшитих систем нами було застосовано фрактальний підхід.

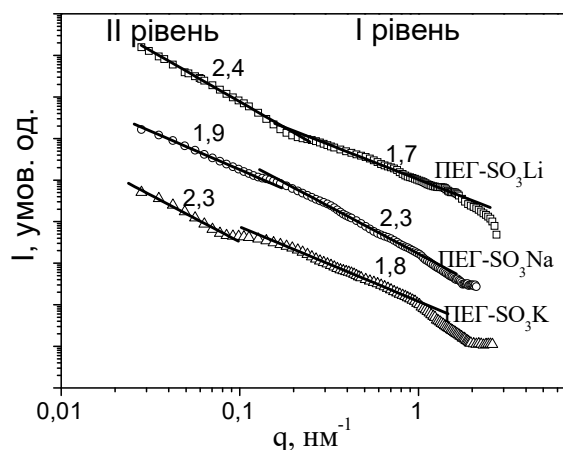


Рис. 2 – Профілі МКРРП зшитих ПОСС-вмістних ПУ

В рамках цього підходу для теоретичного моделювання лінійних ділянок кривих розсіяння, які представлені на рис.2, використовували рівняння Порода в узагальненому вигляді, а перехідні ділянки моделювались рівнянням Гіньє.

Як видно з представлених результатів, на першому структурному рівні ($0,4 < q < 2,2$), в усіх зшитих ПУ відбувається формування агрегатів масово-фрактального типу, розмір яких $2R_g$ варіюється в межах від 10 нм, для ПЕГ-SO₃Li, до 18 нм, для ПЕГ-SO₃Na. Основу фрактальних агрегатів першого рівня складають первинні часточки ПОСС. Проте із зростанням середнього розміру агрегатів першого рівня відбувається зменшується їх щільності, так для ПЕГ-SO₃Li, $d_m=2,4$, а для ПЕГ-SO₃Na $d_m=1,9$.

Аналіз профілів МКРРП на другому масштабному рівні ($0,03 < q < 0,17$) вказує на те, що на даному етапі проходить формування більш крупних масовофрактальних агрегатів (агломератів) розміри яких перевищують зону інформації використовуваної рентгенівської камери ($2R_g > 500$ нм).

Таблиця 2 – Розрахункові параметри мікрогетерогенної структури зшитих ПОСС-вмістних ПУ з різною природою кінцевих груп гнучкого блоку, одержані в результаті моделювання кривих МКРРП

Зразок	I-рівень $3 < r < 20$ нм		II-рівень $r > 40$ нм	
	$d_m \pm 0,1$	$R_{g1},$ нм	$d_m \pm 0,1$	$R_{g2},$ нм
ПЕГ-SO ₃ Li	1,7	5	2,4	>250
ПЕГ-SO ₃ Na	2,3	9	1,9	>250
ПЕГ-SO ₃ K	1,8	8	2,3	>250

Виходячи з вище одержаних даних про мікрофазову структуру зшитих гібридних ПУ, які було зведено в табл. 2, нами була запропонована наступна модель їх структуроутворення (рис. 3).

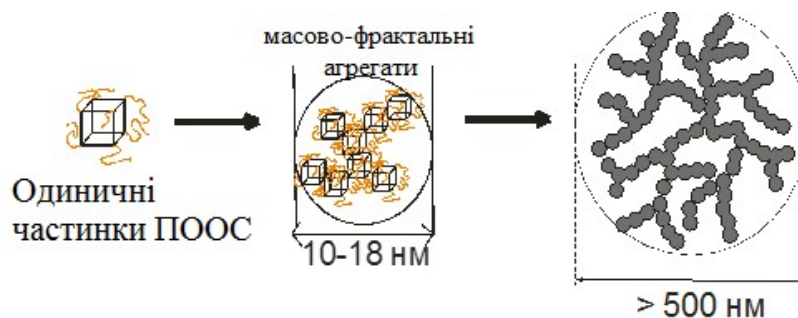


Рис. 3 – Схема структуроутворення невпорядкованих зшитих ПОСС-вмістних ПУ

Висновки. На основі отриманих результатів можна зробити висновок про аморфність структури синтезованих зразків. Встановлено, що суміш ПОСС заважає формуванню кристалів з органічної фази. На основі даних МКРРП встановлено, що в усіх зшитих ПУ відбувається формування агрегатів масово-фрактального типу.

На другому масштабному рівні ($0,03 < q < 0,17$) проходить формування більш крупних масово-фрактальних агрегатів (агломератів) розміри яких перевищують зону інформації використовуваної рентгенівської камери ($2R_g > 500$ нм).

Перспективи подальших досліджень. Актуальність подальших досліджень пов'язана з тим, що одним із напрямків застосування синтезованих зшитих гібридних органо-неорганічних систем - отримання протонопровідних мембран водневих двигунів.

Список використаної літератури

1. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites // Polymer. 2008. no 11(49). P. 3187–3204.
2. Wenchao Zhang, Giovanni Caminob, Rongjie Yang Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: an overview of fire retardance // Progress in Polymer Science. 2017. no 67. P. 77-125
3. Fasce D. P., Williams J. J. Synthesis and Characterization of Polyhedral Silsesquioxanes Bearing Bulky Functionalized Substituents // Macromolecules. 1999. no 32. P. 4757–4763.
4. Abe Y., Yoshimoto Abe, Takahiro Gunji Oligo- and polysiloxanes // Progress in Polymer Science. 2004. №29. С. 149 – 182.
5. Schwab J.J., Lichtenhan J.D. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-based polymers // Applied organometallic chemistry. 1998. No. 10-11. Vol. 12. P. 707 – 713.
6. Фоменко А.О., Овсянкіна В.О. Дослідження структури та теплофізичних властивостей зшитих ПОСС-вмістних ПУ // Вісник Нац.технічного ун-ту України “КПІ ім. І Сікорського”. 2019. №1(18). с.97-101.

Надійшла до редакції 23.03.2020

Fomenko A. A., Ovsyankina V. A., Shahnovsky A.M., Nishimenko A.V.

RESEARCH OF STRUCTURE OF OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES BY X-RAY SCATTERING

Creation of nanostructured organo-inorganic materials is one of the promising areas of today. The main problem that arise at using nanofillers is the difficulty of ensuring uniform distribution of the inorganic phase in the polymer matrix. Therefore, it is more rational to create nanoparticles that are able to covalently bind to the polymer matrix. This provides both uniform distribution of the inorganic phase and the combination of phases of different nature.

Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) deserve attention in terms of their using as such nanostructuring agents. Today, octahedral oligomeric silsesquioxanes are the most widely used in the series. But their using for creating hybrid materials has difficulties such as high cost, complexity of their synthesis, one type of structuring in systems based on them. From the production point of view mixtures of oligosilsesquioxanes containing the POSS in the structure are more accessible. However, despite significant progress in the synthesis of nanostructured systems based on mixtures of oligosilsesquioxanes, studies of the properties and structure for such systems are virtually absent. The main purpose of the article is researching of the structure of the obtained systems based on oligomeric silsesquioxanes.

A mixture of oligomeric silsesquioxanes containing hydroxyl and tertiary amino groups (POSS-C) was synthesized. The structure of the obtained samples was studied by the methods of wide - and low - angle scattering of X - rays. It was found that PU, based on oligoethers and mixtures of POSS, form a completely amorphous structure. This occurs regardless of the type of polymer matrix and morphology. The presence of a mixture of POSS prevents the formation of crystals from the organic phase. It was established that the general amorphism of the fine structure of the studied PU is due to the ability of the mixture of oligosilsesquioxanes to reduce the density of the polymer matrix and the insignificant ability of the mixture of POSS to form crystals and crystallites.

Among silicon-containing substances, POSS occupy intermediate position between siloxanes and silicates. On the other hand, they can be attributed to spherical siloxanes, because they consist of multifaceted structures, morphologically equivalent to a sphere. The presence of functional groups allows to get rid of a significant lack of siloxanes (do not form fibers and films) due to their low intermolecular interaction. Silsesquioxanes can be processed at lower temperatures, both in pure form and in mixtures. Also they do not contain traces of metals. Systems based on POSS and polymers have synergistic properties. The ability to self-organize of systems based on POSS is very big advantage. This allows to obtain organo-inorganic materials with more perfect structural hierarchy. One of the areas of application of the synthesized crosslinked hybrid organo-inorganic systems is obtaining proton-conducting membranes of hydrogen engines.

Key words: polymer matrix, silsesquioxanes, mixture, synthesis, scattering, structure.

References:

1. Paul, D.R., Robeson, L.M. (2008), "Polymer nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer*, no 11(49), pp. 3187–3204.
2. Wenchao Zhanga, Giovanni Caminob, Rongjie Yang (2017), "Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: an overview of fire retardance", *Progress in Polymer Science*, no 67, pp. 77-125
3. Fasce, D. P., Williams, J. J. (1999), "Synthesis and Characterization of Polyhedral Silsesquioxanes Bearing Bulky Functionalized Substituents", *Macromolecules*, no 32, pp. 4757–4763.
4. Abe, Y., Yoshimoto, Abe, Takahiro, Gunji (2004), "Oligo- and polysiloxanes", *Progress in Polymer Science*, no 29, pp. 149 – 182.
5. Schwab, J.J., Lichtenhan, J.D. (1998), "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-based polymers", *Applied organometallic chemistry*, no. 10-11. Vol. 12, pp. 707 – 713.
6. Fomenko, A.O, Ovsyankina, V.O. (2019), "Research of structure and thermophysical properties of crosslinked POSS- containing PU", *Bulletin of the National Technical University of Ukraine "KPI im. I Sikorsky "*, no 1 (18), pp. 97-101.