УДК 678.664

ФОМЕНКО А. О., к. ф-м. н.; ОВСЯНКІНА В. О., доц.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗШИТИХ ПОСС-ВМІСТНИХ ПУ

Одним з перспективних наукових напрямків є створення гібридних органо-неорганічних матеріалів. Це значно розширює діапазон властивостей, які необхідні для сучасних технологічних вимог.В даній роботі синтезовано зшиті гібридні органо-неорганічні системи, які в подальшому можуть бути використанні для отримання протонпроводячих мембран водневих двигунів. Методом розсіювання рентгенівського випромінювання у великих кутах та методом диференційно-скануючої калориметрії (ДСК) досліджено структуру отриманих матеріалів. Встановлено, що загальна аморфність тонкої структури досліджуваних ПУ (поліуретанів) зумовлена, як здатністю суміші олігосилсесквіоксанів до зменшення щільності полімерної матриці, так і незначною здатністю суміші ПОСС (поліедральних олігомерних силсесквіоксанів)до створення кристалів та кристалітів.

Ключові слова: *полімерна матриця, питома теплоємність, аморфність, гібридні органо-неорганічні матеріали.*

© Фоменко А. О., Овсянкіна В. О., 2019.

Постановка проблеми. Одним із способів одержання матеріалів з поліпшеними або новими властивостями є створення гібридних органо-неорганічних матеріалів, що дозволяє поєднати позитивні властивості високомолекулярних органічних та неорганічних речовин. Найбільшою перепоною при створенні таких матеріалів є складність у забезпеченні рівномірного розподілу фаза різної природи оскільки вони є термодинамічно несумісними.

Аналіз попередніх досліджень. У зв'язку з загальною науковою проблемою термодинамічної несумісності подібних систем в останні десятиріччя існує значний інтерес до гібридних органо-неорганічних матеріалів, в яких одна із фаз має нанорозміри [1, 5, 6]. Це дає змогу поєднати властивості органічної та неорганічної фази на молекулярному рівні. Завдяки чому досягається збільшення жорсткості та міцності матеріалів, покращуються їх захисні властивості, підвищується рівень провідності електричного струму чи просто знижується їх вартість. Це дає змогу до широкого застосування таких гібридів в мікроелектроніці, оптиці, сенсорах, каталізі, кераміці, паливних елементах та ін.

Метою статті є синтез та дослідження структури та теплофізичних властивостей отриманих зшитих ПОСС-вмісних ПУ.

Методика роботи. Синтез зшитих гібридних органо-неорганічних систем. Для синтезу ПОСС-ПУ-Si за участю калієвої солі сульфанілової кислоти використовували наступну методику. На першій стадії до розчину 1,002 г (0,0125 г-екв) суміші ПОСС в 4,737 г ДМФА додавали 1,546 г (0,0063 г-екв) 3-(ізоціанатопропіл)триетоксисилану. Реакцію проводили в 35% розчині ДМФА за температури 80°С протягом 8 годин і залишали на ніч. Після цього до системи додавали розчин 10,502 г (0,0125 г-екв) ІФП-2 (синтезували реакцією оліго(оксиетилен гліколю) Mn=1000 з двократним мольним надлишком ТДІ) в 52,783 г ДМФА і піднімали температуру до 80°С. Хід реакції контролювали, визначаючи вміст NCO груп в суміші титруванням згідно стандартної методики. Після досягнення вмісту NCO груп близького до теоретично обрахованого, до реакційної суміші додавали розчин 1,367 г (0,0084 г-екв) калієвої солі сульфанілової кислоти і витримували протягом шести годин. На останньому етапі до реакційної суміші додавали 0,335 г води необхідної для гідролізу. Реакцію проводили протягом 6 год. Отриманий розчин виливали на тефлонову підкладку, витримували протягом 24 год за кімнатної температури, а далі за пониженого тиску і температури 75°С протягом 4 год та за температури 100°С протягом 2 год.

Синтез ПОСС-ПУ-Si за участю інших солей лужних металів сульфанілової кислоти (ПЕГ-SO_3Li, ПЕГ(поліетиленгліколь)-SO_3Na, ПЕГ-SO_3K) здійснювали за аналогічною методикою.

Виклад основного матеріалу. Одним із способів одержання матеріалів з поліпшеними або новими властивостями є створення гібридних органо-неорганічних матеріалів, що дозволяє поєднати позитивні властивості високомолекулярних органічних та нетрагічних речовин. Найбільшою перепоною при створенні таких матеріалів є складність у забезпеченні рівномірного розподілу фаза різної природи оскільки вони є термодинамічно несумісними. Тому в останні десятиріччя існує значний інтерес до гібридних органо-неорганічних матеріалів, в яких одна із фаз має нанорозміри. Це дає змогу поєднати властивості органічної та неорганічної фази на молекулярному рівні. Завдяки чому досягається збільшення жорсткості та міцності матеріалів, покращуються їх захисні властивості, підвищується рівень провідності електричного струму чи просто знижується їх вартість. Це дає змогу до широкого застосування таких гібридів в мікроелектроніці, оптиці, сенсорах, каталізі, кераміці, паливних елементах та ін. [1-7].

Результати та їх обговорення. Структуру отриманих зразків досліджували методом розсіювання рентгенівського випромінювання у великих кутах на установці ДРОН-4-07. На рис. 1 наведено ширококутові профілі розсіювання за кімнатної температури для зшитих ПОСС-вмістних ПУ, гнучкий блок яких містить ПЕГ. З рис. 1 видно що, незважаючи на кристалічну природу чистого ПЕГ, профілі розсіювання досліджуваних зшитих ПУ за кімнатної температури мають дифузний характер. Це свідчить про аморфність тонкої структури даних систем. Значення міжплощинних відстаней, які відповідають кутовим положення максимумів аморфного гало профілів ШКРРП, D_m, та відповідні значення кутового розширення дифракційних максимумів, β, наведені в табл. 1.

З табл. 1 видно, що для усіх трьох зшитих гібридних ПУ, гнучкий блок яких містить ПЕГ, значення міжплощинних відстаней майже співпадають та приблизно дорівнюють 0,22 нм. Також для цих систем з використавши значення β та рівняння Шерера було розраховано формальну зону кореляції міжплощинних відстаней, L. Оскільки числові значення цього параметру для досліджуваних зшитих ПОСС-вмістних ПУ менші за 2 нм (табл. 1), то це підтверджує аморфний характер структури цих систем.

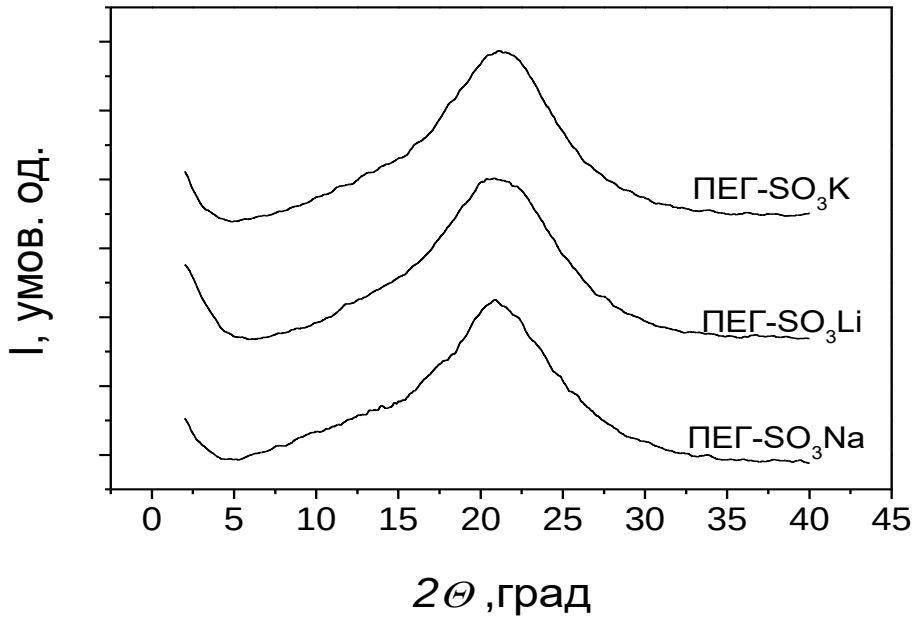

Рис. 1 – Профілі інтенсивності ШКРРП зшитих ПОСС-вмістних ПУ, гнучкий блок яких містить ПЕГ

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

Зразок	D_m, нм	β, град	L, нм
ПЕГ- SO_3K	0,215	7,99	1,07
ПЕГ- SO_3Li	0,215	8,64	0,99
ПЕГ- SO_3Na	0,216	8,96	0,95

Таким чином вперше встановлено, що зшиті ПУ на основі ПЕГ та сумішей ПОСС формують повністю аморфну структуру, на відміну від аналогічних систем на основі октаедральних ПОСС. Причому утворенню кристалів з органічної фази заважає наявність суміші ПОСС, своєю присутністю олігосилсесквіоксані призводить до зменшення щільності полімерної матриці. В свою чергу неорганічна фаза теж не утворює кристали чи кристаліти, оскільки, в порівнянні з октоедральними олігосилсесквіоксанами, суміш ПОСС має набагато меншу здатність до кристалізації.

Питому теплоємність досліджували методом диференційної скануючої калориметрії. На рис. 2 наведено термограми зшитих гібридних ПУ, гнучкий блок яких містить ПЕГ. На приведених термограмах спостерігаються тільки скачки теплоємності, що відповідають процесам склування. Це підтверджує висновки досліджень методом ШКРРП, що до аморфності зшитих гібридних ПУ на основі суміші олігосилсесквіоксанів.

Відповідні температури склування, Tg, для зшитих ПУ наведено в табл. 2.

З табл. 2 видно, що варіювання природи кінцевих груп гнучкого блоку в зшитих ПУ призводить до зміни величини температури склування на 14 К відповідно.

Отже, дослідження теплофізичних властивостей даних гібридних ПУ методом ДСК підтвердили аморфність їх тонкої структури. Загальна аморфність тонкої структури досліджуваних ПУ зумовлена, як здатністю суміші олігосилсесквіоксанів до зменшення щільності полімерної матриці, та і незначною здатністю суміші ПОСС до створення кристалів та кристалітів.

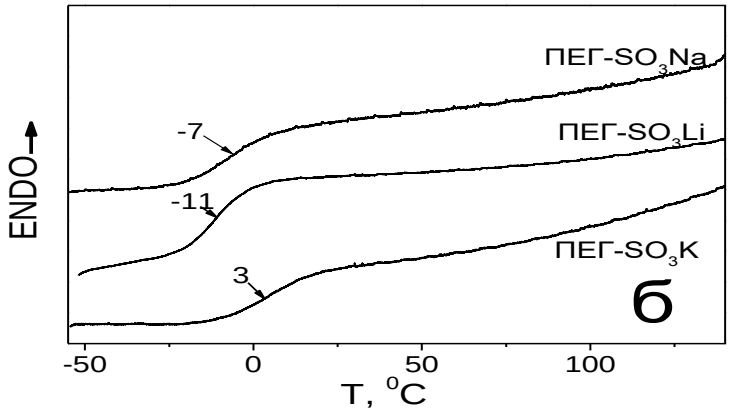

Рис. 2 – Термограми зшитих гібридних ПУ

Таблиця 2 – Значення температури склування зшитих ПОСС-вмістних ПУ

Зразок	Tg, K
ПЕГ- SO_3K	276
ПЕГ- SO_3Li	262
ПЕГ- SO_3Na	266

Висновки. Встановлено, що варіювання природи бічних груп ПОСС призводить до змін температури склування досліджуваних гібридних систем. Отже, вищі перераховані зміни призводять до змін характеру структурування в гібридних ПУ. Оскільки дослідження методом ШКРРП виявило подібність тонких структур даних ПОСС-вмістних ПУ, то відповідні відмінності характеру їх структурування проявляються тільки на більш вищих структурних рівнях, а саме на рівні мікрофазової структури.

Перспективи подальших досліджень. Дослідження в напрямку створення наноструктурованих гібридних органо-неорганічних систем та нанокомпозитів.

Список використаної літератури

1. Шилова О. А. Нанокомпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение / О. А.Шилова, В. В. Шилов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2003. – Т 1, № 1.– С. 9–83.
2. Song C. Electrode modification with spin-coated films of mesoporous molecular sieve silicas / Chaojie Song, Gilles Villemure // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – № 45-46.– С. 679–689.
3. Study of Structural Surface Modified Tin Oxide Membrane Prepared by Sol-Gel Route Sintered at 400°C / L.R.B. Santos, S. Belin, V. Briois, [et al.] // Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – Т 26, № 1-3.– С. 171–175.
4. Photoconductivity in Mesostructured Thin Films / G Valverde, J. García Macedo, Daniel Cruz, [et al.] // Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – Т 26, № 1-3.– С. 605–608.
5. Sayari A. S. Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials / A. Sayari, S. Hamoudi // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 3151–3168.
6. Pyun J. Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/“Living” Radical Polymerization / Jeffrey Pyun, Krzysztof Matyjaszewski // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 3436–3448.
7. Novak B. Hybrid Nanocomposite Materials - between inorganic glasses and organic polymers / Bruce M. Novak // Advanced Materials. – 1993. – Vol. 5, No. 6. – P. 422– 433.

Надійшла до редакції 16.03.2019

Fomenko A. A., Ovsyankina V. A.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF CROSSLINKED POSS-CONTAINING POLYURETHANES

One of the promising scientific directions is the creation of hybrid organo-inorganic materials. This expands greatly the range of properties that are required for modern technological requirements. The biggest obstacle in creating such materials is the complexity of ensuring the uniform distribution of the phase of different nature because of their thermodynamically incompatible. Therefore, in recent days there is considerable interest in hybrid organo-inorganic materials, in which one of the phases has nanoscale. This allows to combine the properties of the organic and inorganic phase at the molecular level. This method leads to increasing of rigidity and strength of materials, their protective properties are improved, the level of conductivity of electric current increases or their cost is simply reduced.

Research in the direction of the creation of nanostructured hybrid organo-inorganic systems and nanocomposites received a new impetus in the appearance of polydal oligomeric syssquioxanes (POSS). Due to the possibility of injecting polydrug nucleus of silscvioxanes to side groups of various nature, it is possible to regulate the degree of affinity of sialsecvioxanes with a polymeric matrix and to program the structure and properties of hybrid materials at the nanoscale. Also, due to such features of POSS it is possible to receive hybrid materials on their basis with different morphologies: linear, branched, cross-linked and star-shaped systems.

Among the silicon-containing substances, POSS occupy an intermediate position between siloxanes and silicates. On the other hand they can be attributed to spherical siloxanes because they consist from polyhedral structures that are morphologically equivalent to the sphere. Due to the presence of functional groups it is possible to rid the significant lack of siloxanes (not form fibers and films) because of their low intermolecular interaction. Syscvioxanes can be processed at lower temperatures, both in pure form and in mixtures, and also they do not contain traces of metals. Systems based on polymers and POSS have synergistic properties (they are capable of self-rganization). The ability to self-organize of the systems on the basis of the POSS is very important. It allows to receive organo-inorganic materials with a more perfect structural hierarchy . In this work it were synthesized cross-linked hybrid organo-inorganic systems, which can be further used to obtain proton-conducting membranes of hydrogen engines.The method of X-rays scattering in large corners and the method of differential scanning calorimetry (DSC) were used to study the structure of the obtained materials. It was established that the general amorphism of the fine structure of the investigated PU is due to the ability of the mixture of oligosilvesquioxanes to decrease the density of the polymer matrix, and the insignificant ability of the mixture of POCs to create crystals and crystallites.

Keywords: *polymer matrix, specific heat capacity, amorphous, hybrid organo-inorganic materials.*

References

1. Shilova O. A. Nanocomposite oxide and hybrid organic-inorganic materials obtained by the sol-gel method. Synthesis. Properties Application / O.A.Shilova, V.V. Shilov // Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies. - 2003. - T 1, No. 1.– P. 9–83.
2. Song C. Electrode modification with spin-coated films of mesoporous molecular sieve silicas / Chaojie Song, Gilles Villemure // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – № 45-46.– C. 679–689.
3. Study of Structural Surface Modified Tin Oxide Membrane Prepared by Sol-Gel Route Sintered at 400°C / L.R.B. Santos, S. Belin, V. Briois, [et al.] // Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – T 26, № 1-3.– C. 171–175.
4. Photoconductivity in Mesostructured Thin Films / G Valverde, J. García Macedo, Daniel Cruz, [et al.] // Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – T 26, № 1-3.– C. 605–608.
5. Sayari A. S. Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials / A. Sayari, S. Hamoudi // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 3151–3168.
6. Pyun J. Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/“Living” Radical Polymerization / Jeffrey Pyun, Krzysztof Matyjaszewski // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 3436–3448.

Novak B. Hybrid Nanocomposite Materials - between inorganic glasses and organic polymers / Bruce M. Novak // Advanced Materials. – 1993. – Vol. 5, No. 6. – P. 422– 433.