

## НАБУХАННЯ НАПОВНЕНОГО ВИСОКОДИСПЕРСНИМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

*Досліджено вплив природи поверхні наповнювача на структуроутворення в композиціях на основі 2-гідроксіетилметакрилату, що були синтезовані радикальною полімеризацією, ініційованою акриламідним комплексом нітрату кобальту, або при нагріванні в присутності вихідного та гібридвмісного кремнеземних наповнювачів методом набухання. Структуру матеріалів характеризували шляхом визначення максимального ступеня набухання матеріалів у воді та етанолі, золь- та гель-фракцій, молекулярної маси сегмента між зшивками. Встановлено, що поверхневі кремнієгібридні групи сприяють структуроутворенню в композиціях, проте їхній вплив має складний характер. Структуроутворення в наповненому полімері визначається силою взаємодії полімер-наповнювач (ковалентні зв'язки та адсорбція компонентів системи).*

### Вступ

Основною метою введення хімічно активних наповнювачів є формування структурної сітки в полімерній композиції [1; 2]. Ідея хімічного структуроутворення матеріалів, що вперше була реалізована в склопластиках із застосуванням скловолокон та дисперсних кремнеземів з винільними та аміногрупами на поверхні [3], широко використовується в синтезі різноманітних полімерних матеріалів. У цьому аспекті безсумнівний інтерес викликає використання кремнеземів із закріпленими у поверхневому шарі кремнієгібридними групами, що дозволяє у процесі перебігу реакції твердофазного гідросилілювання винільних груп олефінів під дією ініціаторів, каталізаторів чи температури одержувати гідролітичне стабільний зв'язок Si-C між полімером (мономером) та неорганічним наповнювачем [4].

Цю статтю присвячено дослідженню впливу поверхневих кремнієгібридних груп на структуроутворення у композиціях на основі 2-гідроксіетилметакрилату (HEMA), синтезованих [5; 6] шляхом термічної та ініційованої акриламідним комплексом нітрату кобальту полімеризації мономера у присутності кремнеземів з різною концентрацією хемосорбованих O=Si-H груп.

### Експериментальна частина

Структурні характеристики композицій визначали шляхом сорбції низькомолекулярних рідин гравіметричним методом. Досліджували набухання зразків в етанолі та дистильованій воді. Вибір низькомолекулярних рідин обумовлено розчинністю в них мономера HEMA. Наважки композицій (0,15-1,00 г) зі ступенем наповнення 16 % мас., синтезованих за методикою, наведеною в наших попередніх працях [5; 6],

© Большух Ю. М., 2004

витримували у розчинниках при кімнатній температурі протягом 2-3 діб. Через певні проміжки часу вимірювали масу зразків (після осушення їхньої поверхні) до моменту досягнення рівноважного ступеня набухання  $q$  (%). Потім зразки висушували до постійної маси та розраховували вміст золь- ( $Z$ , %) та гель- ( $G$ , %) фракцій [7; 8].

Щільність просторової сітки оцінювали за величиною молекулярної маси сегмента між зшивками  $M_c$  (г/моль), яка визначалася з використанням результатів дослідження процесу набухання композицій в етанолі за рівнянням Флорі-Хаггінса [9]. Якісну оцінку сили адгезії полімеру до поверхні здійснювали для композицій, синтезованих термічною полімеризацією HEMA, за результатами дослідження процесу набухання матеріалів у воді [7; 10].

Розрахунок коефіцієнта дифузії здійснювали згідно з [Н] за формулою:

$$D = \frac{0,049 \cdot l^2}{\tau_{1/2}}$$

де  $l$  - товщина зразка до набухання (см),  $\tau_{1/2}$  - час половинного насичення композиції низькомолекулярною рідиною. Наведене рівняння не враховує відмінність коефіцієнта дифузії на початку та при завершенні процесу, проте дозволяє оцінювати щільність пакування макромолекул у композиції.

### Результати та їх обговорення

Відомо [7], що зі збільшенням впливу поверхні частинок наповнювача зростає товщина приповерхневого шару полімеру. Цей вплив наповнювача виявляється завдяки взаємодії з поверхнею не тільки окремих макромолекул, а й надмолеку-

лярних структур. Взаємодія полімеру з поверхнею дисперсних частинок може призвести до обмеження рухливості макромолекулярних ланцюгів, що є еквівалентним утворенню додаткових фізичних вузлів полімерної сітки та зростанню жорсткості полімерних ланцюгів [7]. В інших випадках зміна структури полімеру в приповерхневому шарі може послабити щільність пакування макромолекул у ньому (ефект розпушення), що призведе до зменшення середньої кількості міжмолекулярних зв'язків в одиниці об'єму. Тобто, наявність межі розподілу фаз може спричинити як збільшення числа вузлів, так і їх зменшення [8]. Вказані зміни впливають на ступінь набухання наповненої системи. На ступінь набухання матеріалу впливає також наявність у наповненому полімері структурованих (доменів) та неструктурованих ділянок, що зв'язують домени в єдину сітку, а також сила зв'язків між макромолекулами [9]. У випадку НЕМА наявність полярних ефірних груп, які утворюють водневі зв'язки з центрами на поверхні наповнювача, може привести

до зростання кількості лабільних міжмолекулярних контактів та розвитку так званої флуктуаційної сітки, що визначає щільність пакування макромолекул [12].

Одержані результати (рис. 1) свідчать про складний характер впливу природи поверхні наповнювача на структуру композицій НЕМА. Дані щодо набухання композицій I-IV (їхній склад наведено в табл. 1) в етанолі (рис. 1, c) вказують на те, що присутність у поверхневому шарі кремнієгідридних груп сприяє утворенню структури з більш щільним пакуванням макромолекул (композиції II та III). Це підтверджується зменшенням коефіцієнта дифузії (табл. 2) та зростанням вмісту гель-фракції, тобто структурованості матеріалу. Збільшення величини  $M_c$  у композиції III порівняно із II у комплексі з характером зміни вищезазначених параметрів, згідно до [7], відповідає формуванню в матеріалі III структурного каркаса з частинок наповнювача.

При збільшенні вмісту прищеплених до поверхні наповнювача кремнієгідридних груп (ком-

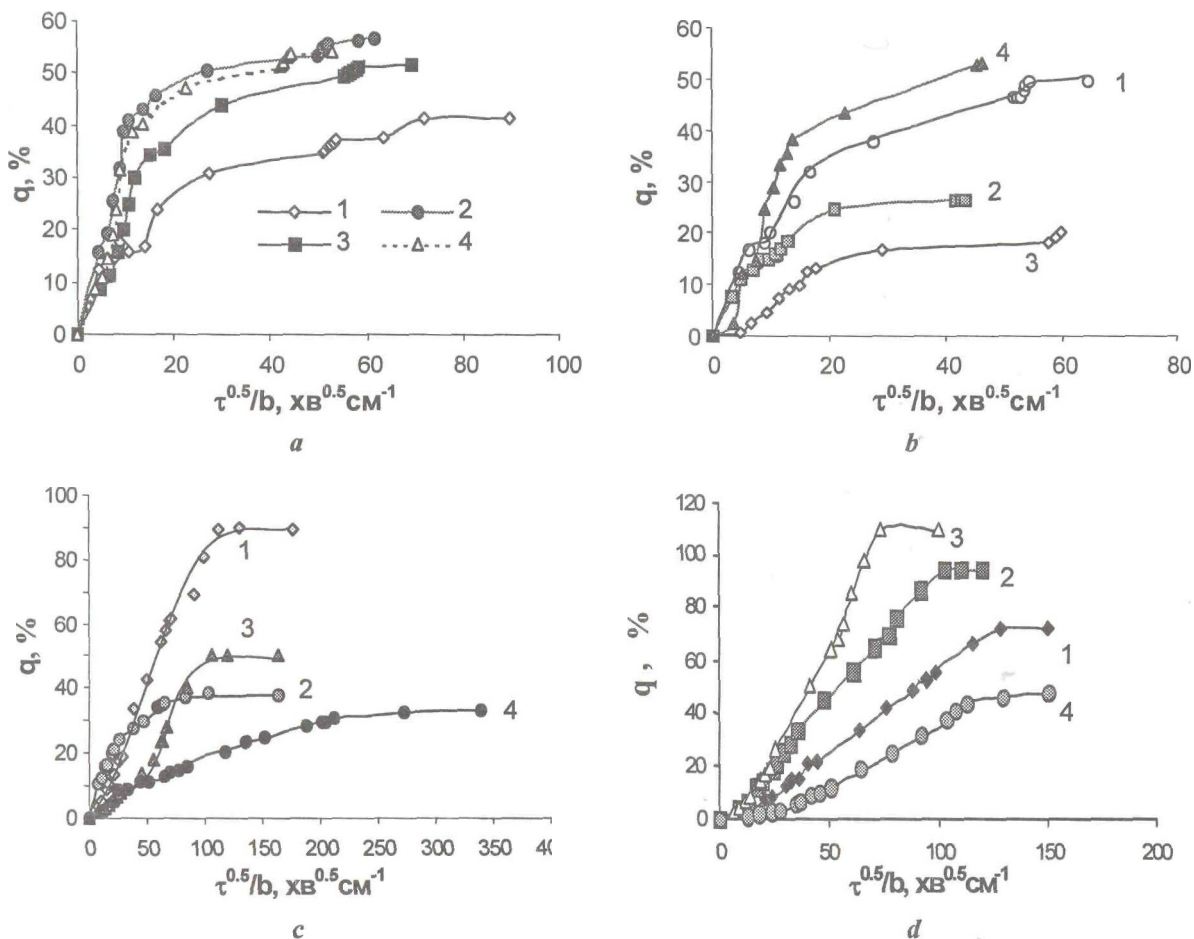


Рис. 1. Кінетичні криві набухання у воді (a, b) та етанолі (c, d) композицій, одержаних термічною (a, c) та ініційованою акриламідним комплексом нітрату кобальту (b, d) полімеризацією: ненаповненого НЕМА (1); НЕМА, наповненого вихідним аеросилом (2) або модифікованими кремнеземами з концентрацією поверхневих кремнієгідридних груп 0,25 (3) та 0,64 ммоль/г (4).  $q$  - ступінь набухання, %;  $\tau$  - час, хв;  $B$  - ефективна товщина зразків, см

**Таблиця 1.** Ступінь набухання ( $q$ , %), вміст золь- ( $Z$ , %) і гель-фракцій ( $G$ , %), молекулярна маса сегмента полімерного ланцюга між зшивками ( $A_f$ , г/моль) для полімеру НЕМА та його композицій з високодисперсним кремнеземом у дистильованій воді та етанолі

Композиція	Склад композиції	Дистильована вода			Етанол			
		$q$	$Z$	$G$	$A_f$	$Z$	$G$	$M_c$
I	НЕМА	41,3	19,3	80,7	89,0	9,1	90,9	2917
II	НЕМА + кремнезем	56,7	33,8	66,2	38,2	17,3	82,7	265
III	НЕМА + кремнезем із $C_{SiH} = 0,25$ ммоль/г	51,8	14,0	86,0	50,4	5,1	94,9	630
IV	НЕМА + кремнезем із $C_{SiH} = 0,64$ ммоль/г	53,9	21,0	79,0	33,3	10,3	89,7	104
V	НЕМА + ініціатор	49,7	3,8	96,2	72,2	19,3	80,7	1342
VI	НЕМА + ініціатор + кремнезем	26,3	15,1	84,9	94,7	20,9	79,1	830
VII	НЕМА + ініціатор + кремнезем із $C_{SiH} = 0,25$ ммоль/г	17,3	15,6	84,4	109,7	20,3	79,7	1162
VIII	НЕМА + ініціатор + кремнезем із $C_{SiH} = 0,64$ ммоль/г	52,9	46,2	53,8	47,9	18,4	81,6	203

**Таблиця 2.** Константа швидкості  $k$  (1/хв), швидкість процесу  $V$  (%/хв) та коефіцієнт дифузії  $D$  (см<sup>2</sup>/хв) розчинників при набуханні полімерних композицій НЕМА у воді та етанолі

Композиція	Дистильована вода			Етанол		
	$k \times 10^3$	$V$	$D \times 10^6$	$k \times 10^3$	$V$	$D \times 10^6$
I	1,4	0,045	3,51	0,7	0,053	0,22
II	2,1	0,119	12,40	1,6	0,610	2,27
III	2,3	0,109	7,09	0,5	0,023	0,19
IV	2,5	0,137	11,20	1,6	0,046	1,08
V	2,0	0,104	4,07	0,9	0,063	0,46
VI	6,0	0,160	17,50	0,9	0,085	0,79
VII	9,6	0,166	3,68	0,7	0,075	0,39
VIII	2,7	0,146	11,90	0,8	0,044	0,44

позиція IV) зменшується ступінь набухання композицій в етанолі та зростає коефіцієнт дифузії (див. табл. 2). Зважаючи на зменшення  $M_c$  при збільшенні частки неструктурованої частини  $Z$  (див. табл. 1), як це спостерігалось і в працях [7; 13], у композиції IV може відбуватися ущільнення приповерхневого шару та розпушення матеріалу в об'ємі. Аналіз кінетичних кривих набухання у воді композицій (рис. 1, а), які було синтезовано методом термічної полімеризації НЕМА за відсутності ініціатора (зразки Н-IV, див. табл. 1), свідчить, що введення наповнювачів із різною природою поверхні мало впливає на процеси набухання.

На відміну від інших наповнених полімерів, у випадку композицій на основі НЕМА можна очікувати часткове розчинення полімеру у воді, що було відмічено раніше [14]. Порівняння величини  $q$ , параметрів макроструктури (золь- і гель-фракції в табл. 1) та кінетичних характеристик процесу набухання композицій у воді й етанолі (рис. 1, с; табл. 2) дозволяє припустити, що одержані результати щодо набухання композицій у воді пояснюються саме частковим розчиненням

полімеру, яке може нівелювати особливості структури наповнених матеріалів в об'ємі. Це дає змогу якісно оцінити величину адгезії полімеру до поверхні наповнювача, що значно зменшується в композиції НІ (0,08) порівняно із значеннями параметра для композицій II та III (відповідно 1,00 та 0,52).

При ініціюванні полімеризації НЕМА акриламідним комплексом нітрату кобальту утворюється структура, що, з одного боку, перешкоджає розчиненню НЕМА у воді (рис. 1, б) і зменшує величину золь-фракції ненаповненої системи VI (див. табл. 1), а з другого - призводить до значного збільшення  $M_c$  в композиції VII, що можна пояснити вибірковою адсорбцією компонентів системи наповнювачем.

Ці спостереження підтверджуються відмінностями в характеристиках структури матеріалів, що наповнені аеросилом у присутності ініціатора та за його відсутності (композиції II та VI). Сформована структура композиції VII характеризується значною щільністю пакування макромолекул, про що свідчить зниження величини коефіцієнта дифузії (див. табл. 2).

Збільшення концентрації кремнієгідридних груп на поверхні наповнювача (композиція VIII) сприяє утворенню розпушеної структури (зростання коефіцієнта дифузії, див. табл. 2) при формуванні жорсткого каркаса, що перешкоджає набуханню матеріалу та відповідає практично незмінному  $q$  як у воді, так і в етанолі (рис. 1, *b, d*).

Узагальнюючи одержані результати, можна констатувати, що присутність у поверхневому шарі наповнювача кремнієгідридних груп сприяє формуванню структурної сітки зшивок у композиціях. При концентрації поверхневих кремнієгідридних

груп 0,25 ммоль/г досягається не тільки хімічне структурування матеріалу, синтезованого у процесі термічної полімеризації НЕМА, а й посилення композиції за рахунок утворення структурного каркаса з частинок наповнювача. Структурні характеристики композицій, синтезованих у присутності акриламідного комплексу нітрату кобальту, зумовлюються вибірковою адсорбцією компонентів системи наповнювачем. Збільшення вмісту кремнієгідридних груп і при термічній, і при ініційованій полімеризації сприяє зростанню щільності зшивок у приповерхневому шарі.

1. Vansant E. R., Voort van der P., Vrancken K. C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.-Amsterdam: Elsevier, 1995,- 560 p.
2. Govsky D. K. Devised application of polymer-nanocomposites//Adv. Polym. Sci.-2000.-V. 153.-P. 163-205.
3. Plueddemann E. P. Composite Materials / Eds. Broutman L. J., Krock R. H.-New York, London: Academic Press, 1974,- V. 6-P. 181-227.
4. Tertykh V.A., Belyakova L. A. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Eds. Dabrowski A., Tertykh V. A., Amsterdam: Elsevier, 1996.-P. 147-189.
5. Tertykh V. A., Bolbukh Yu. N., Yanishpolskii V. V. Effect of initial and modified fumed silicas on polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate/Ed. by Martin-Martinez J. M.,-Proceed. Eurofillers 2003.- University of Alicante, 2003.- P. 383-385.
6. Tertykh V. A., Bolbukh Yu. N., Yanishpolskii V. V. Interaction of pristine and chemically modified disperse silicas with some vinyl monomers. VII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (September 15-18, 2003).- Lublin, Poland, 2003-P. 289.
7. Lipatov Y. S. Polymer Reinforcement. ChemTech Publishing, 2001.-385 p.
8. Sedlyarova S. N., Eliseeva I. M. Effect of crosslinking agent on the physico-mechanical characteristics of rubber seals used in hydrocarbon media // Int. Polym. Sci. Techn- 2003- V. 30-№4,-P. 381-388.
9. Nesterova E., Lipatov Y. S., Ignatova T. D. Effect of interface with solids on the components distribution in separated phases of binary polymer mixtures // Europ. Polym. J.- 2001.- V. 37-P. 281-285.
10. Нестеров М. И., Лунатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров,- К.: Наук, думка, 1999.-С. 60-68.
11. Maggana C., Pissis P. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system // J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics- 1999- V. 37- P. 1165-1182.
12. Xiang-Ling Ji, Shi-Chun Jiang, Xue-Peng Qiu, De-Wen Dong, Dong-Hong Yu, Bing-Zheng Jiang. Structure and properties of hybrid poly(2-hydroxyethylmethacrylate)/SiO<sub>2</sub> monoliths // J. Appl. Polym. Sci.-2003.- V. 88.-№ 14-P. 3168-3175.
13. Soloukhin V. A., Posthumus W., Brokkenzipp J. C. M., Loos J., Gijbertus de With. Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid coating on polycarbonate substrate // Polymer- 2002,- V. 43.-P. 6169-6181.
14. Воронин И. В., Лаврентьев В. В. Влияние твердой поверхности на локальную подвижность акриловых полимеров // Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров.- К.: Наук, думка, 1976,- С. 53-57.
15. Perdigo J., Meerbeek B. Van, Lopes M. M., Ambrose W. W. The effect of a re-wetting agent on dentin bonding // Dental Materials,- 1999- V. 15- P. 282-295.

*Yu. Bolbukh*

## **EFFECT OF FILLER SURFACE NATURE ON CROSS-LINKING OF 2-HYDROXYETHYLMETHACRYLATE COMPOSITES**

*Effect of filler surface nature on cross-linking of 2-hydroxyethylmethacrylate composites obtained by radical polymerization initiated by acrylamid complex of cobalt nitrate or at heating in the presence of starting and hydride-containing silicas has been investigated by swelling method. The structure of materials was characterized by maximum degree of swelling in water and ethanol, sol-gel fraction and molecular weight of polymer segment. The presence of silicon-hydride groups on the filler surface has been found to promote the formation of polymer network structure but their effect has complicated character. The composite cross-linking is determined by strength of the filler-polymer interaction (covalent bonds and adsorption of the system components).*