

УДК 678.664:661.683

С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, Є.В. Лебедев

**ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІАКРИЛАМІДОМ СИЛІКАТУ НАТРІЮ ТА УРЕТАНОВОГО ОЛІГОМЕРУ**

На основі модифікованого поліакриламідом силікату натрію та уретанового олігомеру отримано гібридні орґано-неорґанічні полімерні композити зі значно вищими фізико-механічними показниками та водостійкістю в порівнянні з немодифікованим силікатом натрію. Показано, що це пов'язано з протіканням цілого ряду паралельно-конкуруючих хімічних реакцій при утворенні композитів та особливостями формування структури цих композитів.

Орґано-неорґанічні полімерні системи (ОНС) є досить новим класом матеріалів, що інтенсивно досліджуються протягом останніх років [1—7]. У таких системах поєднуються властивості орґанічної і неорґанічної складових, а також з'являються нові властивості внаслідок формування специфічної структури [8]. До цього часу найбільш поширеним способом отримання ОНС є золь-гель метод [1, 5]. Альтернативним способом синтезу орґано-неорґанічних полімерних матеріалів є сумісна полімеризація суміші орґанічного та неорґанічного реакційноздатних олігомерів, що дає можливість формування продуктів з комплексом цінних властивостей простішим шляхом [2, 6—8]. Як відомо, властивості ОНС можна варіювати в широких межах за рахунок підбору орґанічних і неорґанічних компонентів системи та умов проведення процесу полімеризації [2]. Одним із відомих прийомів регулювання властивостей силікатів лужних металів є введення до їх складу різних добавок-модифікаторів [9—11]. У залежності від природи дії модифікатора на силікат металу його відносять до того чи іншого типу добавок [10]. Раніше [2, 6—8] авторами було отримано ОНС на основі модифікованого силікату натрію та ізоціанатовмісних уретанів з високими фізико-механічними властивостями та низькими показниками водопоглинання.

У даній роботі представлені результати модифікації силікату натрію (СН) поліакриламідом (ПАА,  $M$  1500) з метою отримання на основі модифікованого таким чином СН та макродіізоціанату (МДІ) гібридних орґано-неорґанічних композитів (ОНК) з покращеними властивостями.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Об'єкта-

ми дослідження були: водний розчин СН, модифікований різною кількістю ПАА, ОНК на основі модифікованого поліакриламідом СН та ізоціанатів, синтезованих при співвідношеннях орґанічної складової до неорґанічної 60:40 мас.ч. відповідно.

Модифікування СН проводили 50 %-м водним розчином ПАА ( $M$  1500) за кімнатної температури ( $20 \pm 3$  °С) та постійному перемішуванні. При цьому використовувався СН з  $m=2.95$  ( $m$  — силікатний модуль — відношення кількості г/моль  $\text{SiO}_2$  до  $\text{Na}_2\text{O}$ ) з відсотком вільної води 63 % мас. Досліджували системи на основі СН з різним вмістом ПАА. Кількість ПАА розраховували в молях по відношенню до гідроксиду натрію (NaOH), який знаходиться в СН. Готували такі співвідношення NaOH : ПАА (моль): 1:0.015, 1:0.03, 1:0.08, 1:0.16, 1:0.24, 1:0.33, 1:0.50, 1:0.74, 1:1. Суміші СН+ПАА витримували за кімнатної температури протягом 3—7 діб, після чого одержували ОНК.

Синтез ОНК проводили таким чином: в олігоетеруретан (МДІ) (МДІ отриманий взаємодією поліоксипропіленгліколю молекулярної маси 1052 з толуїлендіізоціанатом — суміш ізомерів 2,4 – 65 % і 2,6 – 35 %, МДІ мав  $6.0 \pm 0.5$  % NCO-груп) додавали заздалегідь підготовлені суміші СН+ПАА, перемішували протягом 7—10 хв при обертах механічної мішалки 50 об/хв. Всі реакції здійснювали за кімнатної температури та постійному перемішуванні.

Основні результати роботи одержані з використанням інфрачервоної спектроскопії та фізико-механічних досліджень.

ІЧ-спектри вихідних та кінцевих продуктів реакцій знімали на спектрометрі Tensor 37 фірми Bruker в області  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$  при температурі  $20 \pm 1$  °С. Зразки готували у вигляді таблеток з KBr.

© С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, Є.В. Лебедев, 2011

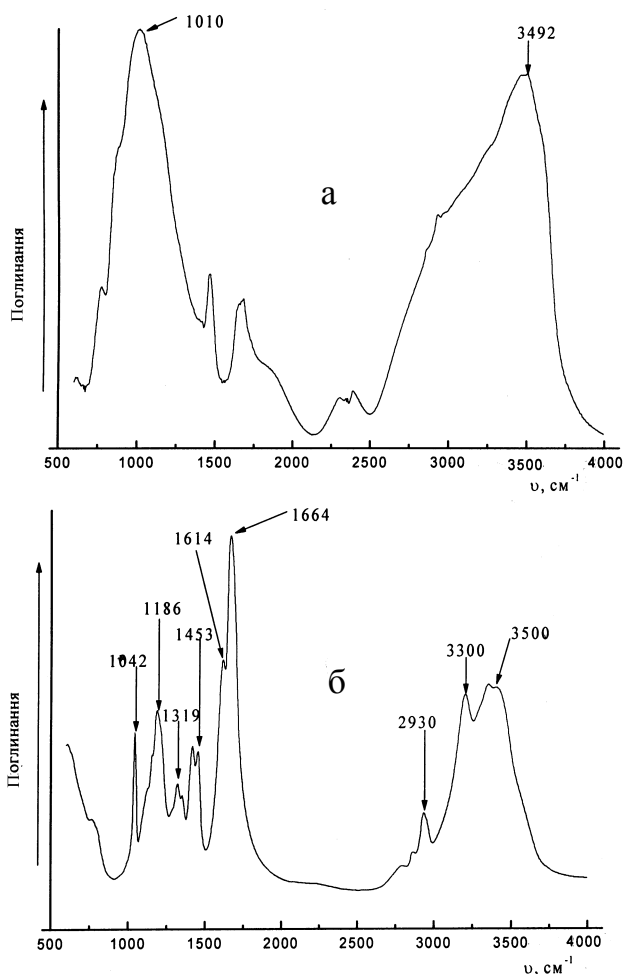


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних сполук: а — СН; б — ПАА.

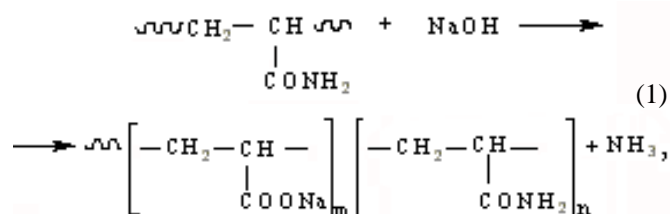
Міцність та відносне подовження при розриві зразків ОНК визначали згідно із ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 при швидкості 50 мм/хв.

Водопоглинання зразків проведено відповідно ГОСТу 4650 після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури.

**РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.** Кінцеві продукти сумішей ПАА з СН були досліджені методом ІЧ-спектроскопії. Якщо характеризувати ІЧ-спектри вихідних сполук (рис. 1, а — СН, б — ПАА), то маємо в спектрі СН смуги поглинання, характерні для силікатів, а саме: інтенсивна широка смуга при 3492—2500  $\text{см}^{-1}$ , що відповідає коливанням ОН-груп різного ступеня зв'язаності та смуга при 1010  $\text{см}^{-1}$ , що характеризує валентні коливання силікат-аніонів певної молекулярної маси [9,

12]. На ІЧ-спектрі ПАА чітко прописуються смуги, які, згідно з літературними даними [12, 13], можна віднести таким чином: область 3500—3300  $\text{см}^{-1}$  — це валентні коливання  $\text{NH}_2$ -груп різного ступеня зв'язаності; 2930—2700  $\text{см}^{-1}$  — область поглинання валентних коливань  $\text{CH}_2$ -груп; 1664, 1614 — деформаційні коливання  $\text{NH}_2$ -груп та валентні коливання  $\text{C}=\text{O}$  груп; область 1453—1319  $\text{см}^{-1}$  — деформаційні коливання  $\text{CH}_2$ -груп; 1186  $\text{см}^{-1}$  — валентні коливання  $\text{C}-\text{N}$  зв'язку в аліфатичних амінах; смуга 1042  $\text{см}^{-1}$  — коливання  $\text{CH}_2$ -груп у полімерному ланцюзі.

Відомо [14], що в лужному середовищі ПАА утворює сополімер акриламиду (АА) за схемою реакції:



де  $m$  залежить від концентрації лугу, температури та часу витримки суміші ПАА+СН(NaOH).

При змішуванні СН з ПАА, досягаючи співвідношення  $\text{NaOH}:\text{ПАА}=1:0.45$ , ми маємо однорідну суміш, в'язкість якої (візуально) більша, ніж у вихідного СН. При співвідношеннях  $\text{NaOH}:\text{ПАА}=1:0.5$  та вище суміші через добу розділяються на рідину та гель. З метою ідентифікації продуктів суміші нами були зняті ІЧ-спектри висушених сумішей при співвідношенні  $\text{NaOH}:\text{ПАА}=1:0.08$ ;  $1:0.5$  (рідина) та  $1:0.5$  (гель) (рис. 2, спектри 1–3 відповідно). На спектрі 1 можна зробити віднесення смуг поглинання таким чином: область 3500—3100  $\text{см}^{-1}$  — це валентні коливання  $\text{NH}$ - та ОН-груп різного ступеня асоціації; область 2926—2857  $\text{см}^{-1}$  — валентні коливання  $\text{CH}_2$ -груп; 1664  $\text{см}^{-1}$  — деформаційні коливання  $\text{NH}_2$ -груп (ця смуга значно слабша, ніж у спектрі ПАА, оскільки маємо маленьку концентрацію ПАА в СН); смуга 1645  $\text{см}^{-1}$  — це валентні коливання  $\text{C}=\text{O}$ -груп. Слід зауважити, що на відміну від спектру ПАА на спектрі 1 (рис. 2, а) з'являється дуже слабка по інтенсивності смуга 1569  $\text{см}^{-1}$  і плече в області 1410  $\text{см}^{-1}$ . Ці смуги відповідають асиметричним та симетричним коливанням іонізованого карбоксилу ( $\text{COO}^-$ ) відповідно. Також на спектрі 1 (рис. 2, а) маємо широку інтенсивну смугу поглинання з максимумом 1038  $\text{см}^{-1}$ , яка відповідає поглинан-

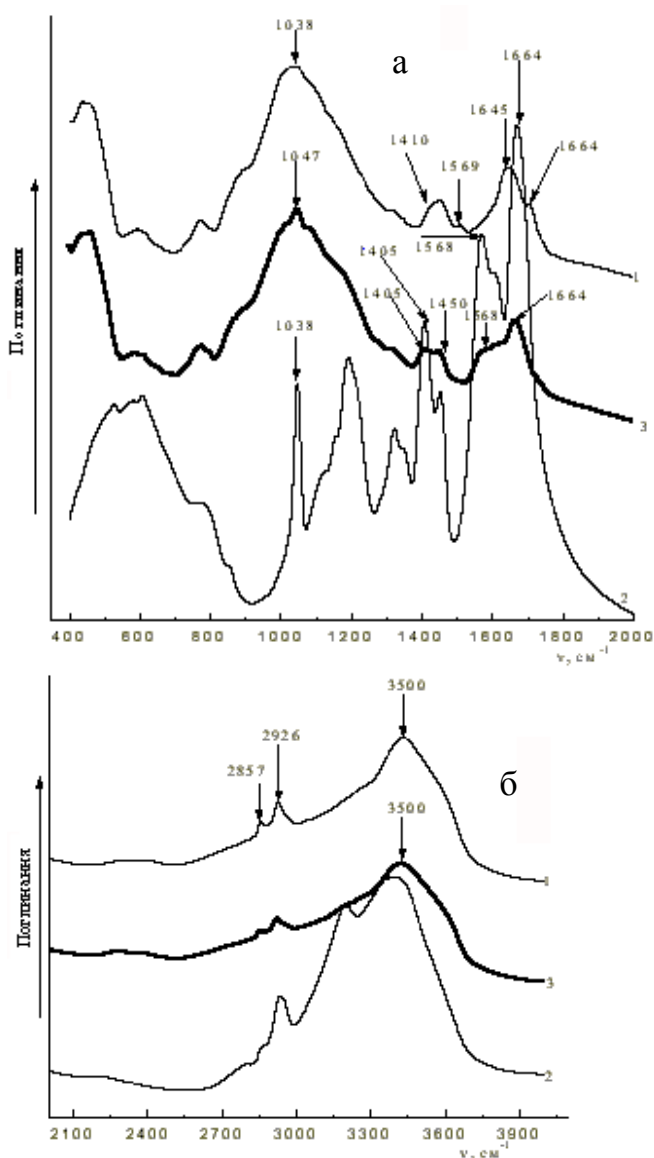


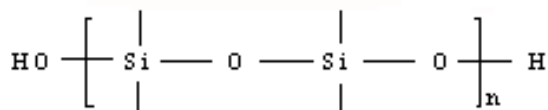
Рис. 2. ІЧ-спектри сумішей СН+ПАА при співвідношеннях NaOH : ПАА: 1 — 1:0.08 (вся суміш); 2 — 1:0.5 (рідина); 3 — 1:0.5 (гель).

ню силікат-аніонів певної молекулярної маси. Якщо порівнювати цю область спектру зі спектром СН (рис. 1, *a*), то спостерігаємо зсув максимуму цієї смуги в область більших частот поглинання, що свідчить про збільшення молекулярної маси силікат-аніонів [9] при зростанні концентрації ПАА в СН (рис. 1, *a*, рис. 2, спектри 1, 3).

Таким чином, при додаванні навіть невеликої кількості ПАА до СН уже утворюється певна кількість сополімеру АА з групами  $\text{COO}^-$  (реакція (1)).

При збільшенні концентрації ПАА в СН маємо на ІЧ-спектрі суміші більш інтенсивні та чіткі смуги поглинання, які характеризують поглинання  $\text{COO}^-$ -груп. Так, із рис. 2, *a* (спектр 2) видно, що при віднесенні смуг поглинання в спектрі рідини суміші СН+ПАА маємо поглинання для всіх груп, характерних для ПАА, але з'являються інтенсивні смуги поглинання 1568 та  $1405\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням  $\text{COO}^-$ -груп відповідно. Це дає можливість стверджувати, що після витримки суміші СН +ПАА маємо сополімер, згідно з наведеною вище реакцією (1). Спектр гелю (рис. 2, *a*, спектр 3) суміші при співвідношенні  $\text{CH}(\text{NaOH}) : \text{ПАА} = 1:0.5$  суттєво відрізняється від спектру 2 (рис. 2, *a*). Тут ми маємо такі смуги поглинання: область  $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  — поглинання  $\text{OH}$  та  $\text{NH}$ -груп різного ступеня зв'язаності;  $1664\text{ cm}^{-1}$  — це деформаційні коливання  $\text{NH}_2$ -груп та валентні коливання  $\text{C}=\text{O}$  груп; плече в області 1568 та смуга  $1406\text{ cm}^{-1}$  — це асиметричні та симетричні коливання  $\text{COO}^-$  груп;  $1450\text{ cm}^{-1}$  — деформаційні коливання  $\text{CH}_2$ -груп; інтенсивна широка смуга поглинання з максимумом  $1047\text{ cm}^{-1}$  відповідає поглинанню силікат-аніонів більшої молекулярної маси, ніж вихідного СН (рис. 1, *a*), та при концентрації ПАА в СН 0.08 (рис. 2, *a*, спектр 1).

Отже, при модифікації СН поліакриламідом утворюється олігомер ариламідів з групами  $\text{COONa}$  та  $\text{CONH}_2$  (реакція (1)). Слід зазначити, що в залежності від концентрації ПАА, часу витримки та температури співвідношення вказаних груп змінюється [14]. При цьому розчин СН втрачає катіони натрію, що викликає утворення полікремнієвої кислоти (ПКК) загальної формули:



У літературі давно вже обговорюються питання адсорбції органічних молекул на поверхні кремнеземів [15] та інших поверхнях [16]. При конденсації силікату натрію в ОНК виникає поверхня, яка по природі близька до поверхні кремнеземів. У роботі [17] показано, що на поверхні полікремнієвої кислоти проходить хемосорбція електронодонорних молекул. У такому випадку повнота покриття кремнійкисневого каркасу залежить від розміру і будови електронодонорних молекул. У нашому випадку на кремнійкисневому ланцюзі



цій, що відбуваються, але й з особливостями формування просторової структури. Раніше авторами [19] за допомогою методу рентгенографії було показано, що фізико-механічні властивості ОНК на основі силікополіфосфату та ізоціанатів визначаються відсутністю суцільності масово-фрактальних агрегатів армуючого неорганічного матеріалу, а також властивостями полімерних прошарків між фрагментами таких агрегатів [20]. У нашому випадку, вірогідніше за все, на фізико-механічні показники ОНК суттєво впливає природа прошарків, тобто наявність сорбованих на кремнійкисневому каркасі конденсованого СН молекул продуктів реакцій, які протікають при формуванні ОНК.

Таким чином, на основі модифікованого ПАА силікату натрію та МДІ отримані гібридні органо-неорганічні полімерні композити зі значно вищими фізико-механічними показниками та водостійкістю в порівнянні з немодифікованим СН. Це пов'язано з протіканням цілого ряду паралельно-конкуруючих хімічних реакцій при формуванні композитів та природою прошарків між неорганічною і органічною складовими системи, тобто особливостями формування структури ОНК.

**РЕЗЮМЕ.** На основі модифікованого поліакриламідом силікату натрію і уретанового олигомера отримані гібридні органо-неорганічні композити з високими фізико-механічними показателями і водостійкістю по порівнянню з немодифікованим силікатом натрію. Показано, що це пов'язано з проходженням цілого ряду паралельно-конкуруючих реакцій при формуванні композитів і особливостями формування структури цих композитів.

**SUMMARY.** Hybrid organic-inorganic polymer composites (ONC) based on urethane oligomer and Na-silicate modified with polyacrylimide was synthesized. That composites obtained are characterized by high deformation and water-resistant properties. The properties of ONC could be related to specific structure of

composite and the number of parallel-competitive chemical reactions in forming composite.

1. *Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications* / Ed. by G. Kickelbick. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
2. *Лебедев С.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б.* Композиционные полимерные материалы. -1999. -**21**, № 1. -С. 3—12.
3. *Bronstein L.M., Karlinsey R.L., Ritter K. et al.* // *J. Mater. Chem.* -2004. -**14**. -P. 1812—1820.
4. *Matunya Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev E.V. et al.* // *European Polym. J.* -2004. -**40**. -P. 2323—2331.
5. *Шилова О.А., Шилов В.В.* Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2003. -**1**. № 1. -С. 9—83.
6. *Мамуня С.П., Юрженко М.В., Лебедев С.В., Ищенко С.С.* // *Полімер. журн.* -2007. -**29**, № 2. -С. 100—105.
7. *Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Лебедев С.В.* // *Укр. хім. журн.* -2009. -**75**, № 3. -С. 62—66.
8. *Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Лебедев С.В.* // *Полімер. журн.* -2009. -**31**, № 3. -С. 265—269.
9. *Айлер Р.* Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982.
10. *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Жидкое и растворимое стекло. -Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996.
11. *Кудина Е.Ф., Лисовский В.В.* // *Журн. прикл. химии.* -1994. -**67**, вып. 3. -С. 483—486.
12. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
13. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
14. *Николаев А.Ф., Охрименко Г.И.* Водорастворимые полимеры. -Л: Химия, 1979.
15. *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии* / Под ред. Т. В. Лисичкина. -М.: Химия, 1986.
16. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1972.
17. *Филиппович А.Ю., Ищенко С.С., Веселовский Р.А.* // *Укр. хім. журн.* -1990. -**56**, № 5. -С. 536—539.
18. *Matunya Ye., Kanapitsas A., Pissis P. et al.* // *Macromolecular Symp.* -2003. -**198**. -P. 449—459.
19. *Лебедев С.В., Гомза Ю.П., Ищенко С.С. та ін.* // *Вопросы химии и хим. технол.* -2006. -№ 3. -С. 89—94.
20. *Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Лебедев Е.В. и др.* // *Журн. прикл. химии.* -1998. -Вып.11. -С. 1929—1933.