

УДК 678.664:661.683

І.М. Бей, С.С. Іщенко, Є.В. Лебедєв

ЗАСТОСУВАННЯ ПРИНЦИПІВ IN-SITU РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ

Синтезовано органо-неорганічні композити (ОНК) на основі ізоціанатних олігомерів та водного розчину силікату натрію з використанням триацетатгліцерину (ТАГ) як регулятора основних характеристик неорганічного компонента, зокрема силікатного модуля і рН. Досліджено особливості формування хімічної структури синтезованих ОНК, а також вплив ТАГ на сорбційні та фізико-механічні властивості композитів.

Серед широкого спектру матеріалів, що використовуються при синтезі органо-неорганічних полімерних композитів (ОНК) як наповнювач, окреме місце займають сполуки, здатні утворювати дискретну (а в деяких випадках і неперервну) неорганічну фазу безпосередньо в процесі синтезу композиту. Основним методом синтезу ОНК з наповнювачем, сформованим *in-situ*, є так званий зольгель метод. До найбільш поширених ОНК такого типу можна віднести композити на основі кремнійвмісного наповнювача, синтезованого з кремнійорганічних сполук (силани, силоскани). Альтернативою токсичним і дорогим кремнійорганічним матеріалам [1, 2] є водний розчин силікату натрію (СН) загального складу $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ [3, 4]. У процесі синтезу композиту за відповідних умов відбувається поліконденсація силікату з утворенням наповнювача — полікремнієвої кислоти (ПКК). При цьому розмір кремній-кисневих аніонів силікату, і, відповідно, молекулярна маса ПКК, а також швидкість конденсації залежить від рН вихідного СН. Концентрацію луку визначають за величиною силікатного модуля, який розраховується як співвідношення коефіцієнтів *m*, *n*, і для промислових марок СН вона знаходиться в межах від 1.6 до 3.9 [5]. Відомо [5—8], що властивості СН і, як наслідок, конденсованої ПКК можна регулювати за рахунок введення різних добавок-модифікаторів. Можна припустити, що сполуки, здатні вступати у хімічну взаємодію з компонентами СН, можуть безпосередньо в процесі синтезу ОНК впливати на характеристики неорганічного компонента, що дозволить отримувати композити з бажаним комплексом властивостей.

Мета представленої роботи — визначення впливу модифікатора — триацетату гліцерину на

характеристики СН, а також дослідження сорбційних і фізико-механічних властивостей синтезованих ОНК на основі модифікованого неорганічного компонента.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу ОНК використовували два типи ізоціанатних преполімерів: макродіізоціанат (МДІ) і поліізоціанат (ПІЦ), що відрізняються за молекулярною масою, хімічною будовою і вмістом ізоціанатних груп. МДІ був синтезований з 2,4-толуїлендіізоціанату (35/65) і лінійного олігопропіленгліколю марки ППГ-1052 у співвідношенні 2:1. Вміст ізоціанатних груп у готовому продукті складав 0.05 мас.ч. За даними рідкофазної хроматографії ПІЦ містить 48 % мас. дифенілметандіізоціанату і 52 % мас. поліізоціанатів з $M=1070$ — 1100 г/моль. Густина — 1.2405 г/см³ при 20 °С, масова частка ізоціанатних груп — 0.31.

Як вихідний компонент для неорганічної складової ОНК застосовували водний розчин силікату натрію загального складу $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$. Силікатний модуль — 3.1; масова частка води — 52 %.

З метою підвищення модуля СН безпосередньо в процесі синтезу ОНК, що сприяє утворенню ПКК з вищою молекулярною масою, використовували триацетат гліцерину (ТАГ).

Для дослідження взаємодії між неорганічним компонентом і ТАГ готували розчини ТАГ у СН таких концентрацій: ТАГ:СН (об.ч.) 0.5:99.5, 1:99, 2:98, що відповідає мольному співвідношенню компонентів ТАГ:NaOH (моль/моль) 0.01:1, 0.02:1, 0.04:1. Змішування компонентів здійснювали за допомогою магнітної мішалки при швидкості 1200 об/хв протягом 10 хв. Експериментально було встановлено, що отримати розчини ТАГ/СН з вмістом ТАГ більше 0.04 моль неможливо внаслідок кон-

© І.М. Бей, С.С. Іщенко, Є.В. Лебедєв, 2011

денсації силікату і склування суміші.

З метою визначення впливу модифікації СН естером на властивості ОНК на основі поліуретансечовин були синтезовані композити складу МДІ або ПІЦ, СН і ТАГ з наступним співвідношенням ТАГ:NaOH (моль/моль) 0.01:1, 0.02:1, 0.05:1, 0.1:1, 0.2:1, 0.5:1 (розрахунок за молекулярною масою ТАГ). Співвідношення вмісту органічної (з урахуванням ТАГ) і неорганічної складових при цьому для всіх синтезованих ОНК залишалося незмінним, відповідно 60:40 мас.ч.

Силікатний модуль розчинного силікату натрію визначали згідно з ГОСТ 13078.

pH розчинів ТАГ/СН встановлювали за допомогою рН-метра-мілівольметра рН-150М зі скляним електродом при температурі 20 ± 2 °С.

ІЧ-спектри вихідних компонентів, їх сумішей і синтезованих ОНК отримували за допомогою спектрометра Bruker Tensor 37 у діапазоні $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Зразки СН і конденсованої суміші ТАГ : СН 0.1:1 моль/моль для запису спектрів сушили при 100 °С до постійної маси.

Кінетику сорбції води визначали шляхом зважування через певні проміжки часу зразків ОНК, які витримували у дистильованій воді. Тривалість експозиції зразків ОНК 50 днів. Дослідження проводили при температурі 20 ± 2 °С.

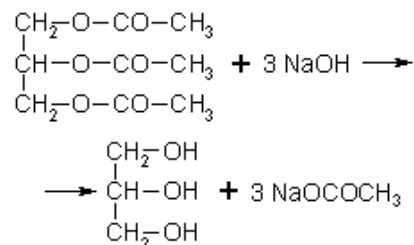
Відносну кількість сорбованої води P_t , % за час експозиції t визначали зі співвідношення:

$$P_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100\% ,$$

де M_t — маса зразка після витримки у воді протягом часу t ; M_0 — початкова маса сухого зразка.

Фізико-механічні властивості синтезованих ОНК визначали при кімнатній температурі за допомогою розривної машини Р-5. Міцність і відносне подовження при розтягненні ОНК на основі МДІ встановлювали відповідно до ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 14 діб при кімнатній температурі, швидкість деформації 50 мм/хв. Для ОНК, синтезованих з ПІЦ, вимірювали міцність і відносну деформацію при стисканні відповідно до ГОСТ 4651 при швидкості 30 мм/хв через 21 добу після синтезу композитів.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Виходячи з хімічних властивостей ТАГ, у розчині ТАГ/СН можливий перебіг реакції лужного гідролізу за наведеною далі схемою. У результаті реакції вміст луку у розчині знижується, що у свою чергу веде до зростання модуля розчинного СН.



Опосередковано взаємодію між компонентами розчину ТАГ/СН можна відстежити за зміною характеристик СН (рН і модуль). Отримані дані представлено в таблиці. Розчини ТАГ/СН із вмістом естеру більше 0.04 моль для даних досліджень не використовували через конденсацію силікату з утворенням полікремніевої кислоти.

Залежність модуля силікату натрію та рН від складу розчину ТАГ/СН

ТАГ : NaOH, моль/моль	рН	Модуль СН	
		експеримент	теорія
0	12.55	3.1	—
0.01:1	12.47	3.14	3.15
0.02:1	12.33	3.23	3.20
0.04:1	12.23	3.44	3.30
0.1:1	—	—	3.65
0.2:1	—	—	4.43

Як видно з наведених даних, при збільшенні вмісту ТАГ спостерігається незначне зниження величини рН, що пояснюється низькою концентрацією ТАГ. Виявлена тенденція узгоджується з припущенням про перебіг реакції гідролізу в таких системах, в результаті якої знижується концентрація луку. Витрачання луку в реакції гідролізу можна наближено оцінити також за зміною величини модуля силікату натрію. Виходячи з визначення модуля — відношення кількості моль SiO_2 до відповідного показника для Na_2O , були розраховані теоретичні значення модуля за умови, що реакція гідролізу проходить до кінця і луг витрачається повністю. З таблиці видно, що зі збільшенням вмісту ТАГ значення модуля силікату зростає, що свідчить про зниження концентрації луку внаслідок його витрачання в реакції гідролізу з утворенням ацетату натрію, як було показано раніше. Слід відзначити, що розраховані значення модуля демонструють аналогічну залежність, і при нижчих кон-

центраціях ТАГ співпадають з експериментальними результатами. Різниця у модулі для системи зі співвідношенням ТАГ:СН 0.04:1 може бути пов'язана з декількома факторами, зокрема:

- похибка експерименту внаслідок особливості вихідного фазового стану „розчину”: ця система є гелеподібною, що ускладнює усереднення проби для титрування, внаслідок чого визначений модуль виявився завищеним відносно теоретично розрахованого;

- при розрахунках система розглядалася як ідеальна, з відсутністю будь-якого впливу компонентів системи (як вихідних, так і продуктів реакції) на величину модуля. У той же час у реальних умовах, при титруванні, неможливо повністю виключити або врахувати внесок усіх компонентів до отриманих експериментальних значень.

Додаткове підтвердження перебігу реакції гідролізу в розчинах ТАГ/СН було отримано за допомогою ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 представлено спектри СН, ТАГ і суміші ТАГ/СН зі співвідношенням 0.1:1 моль/моль.

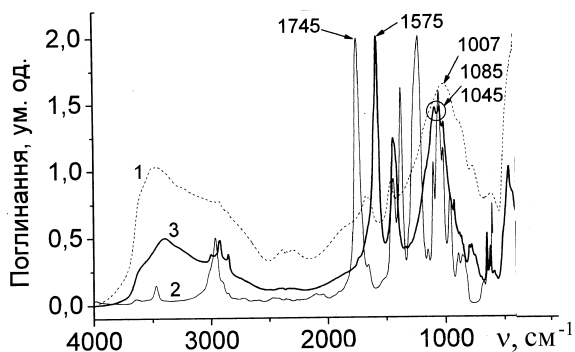


Рис. 1. ІЧ-спектри силікату натрію (1), триацетату гліцерину (2) та їх суміші (3).

Аналізуючи представлені спектри, в першу чергу слід відмітити зникнення смуги поглинання карбонілу естерної групи (1745 см^{-1}) і появу на спектрі системи ТАГ/СН смуги поглинання при 1575 см^{-1} , що відповідає поглинанню іона COO^- [9], наявність якого в системі ТАГ/СН пов'язана з утворенням ацетату натрію внаслідок гідролізу естеру. Крім того, зниження концентрації лугу в системі викликає поліконденсацію силікату натрію, що супроводжується зростанням молекулярної маси кремній-кисневих аніонів і зсувом на ІЧ-спектрі максимуму смуги поглинання силікат-іонів у бік вищих значень (від $\approx 1007\text{ см}^{-1}$ для вихідного

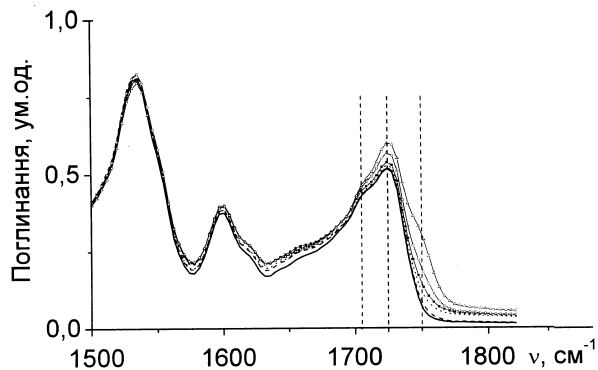


Рис. 2. ІЧ-спектри ОНК на основі силікату натрію, ТАГ і МДІ. Вміст ТАГ, моль/моль NaOH: — 0; ---- 0.01; 0.02; - - - 0.05; -O- 0.1; -Δ- 0.02.

силікату до $1045\text{—}1085\text{ см}^{-1}$ для модифікованої системи) [5].

Хімічну структуру композитів, синтезованих на основі МДІ і модифікованого СН, було досліджено за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Виявлено, що за своєю хімічною структурою вони практично не відрізняються від немодифікованої системи складу МДІ/СН. На ІЧ-спектрах усіх досліджених систем положення характерних смуг поглинання при збільшенні вмісту модифікатора залишається незмінним, спостерігається лише невелике зростання загальної інтенсивності спектрів в області $600\text{—}1200\text{ см}^{-1}$. Проте, як показано на рис. 2, на спектрах модифікованих композитів з'являється нова смуга поглинання у вигляді плеча з максимумом близько 1750 см^{-1} , інтенсивність якої зростає зі збільшенням вмісту естеру. Поява цієї смуги, на нашу думку, пов'язана зі зростанням у системі вмісту уретанових груп за рахунок хімічної взаємодії між ізоціанатними групами МДІ і гідроксильними групами гліцерину — продукту гідролізу ТАГ.

Для синтезованих зразків ОНК на основі МДІ і ПЦ було визначено вплив модифікації СН на сорбційні властивості (водопоглинання) і фізико-механічні характеристики. На рис. 3, а представлено залежність величини водопоглинання ОНК на основі МДІ від тривалості експозиції зразків у воді. Як видно з рисунку, поведінка досліджених систем при поглинанні води є однаковою і на всіх сорбційних кривих, незалежно від складу ОНК, можна умовно виділити три ділянки. Спочатку відбувається швидке зростання маси зразка внаслідок насичення сорбатом, після досягнення певного мак-

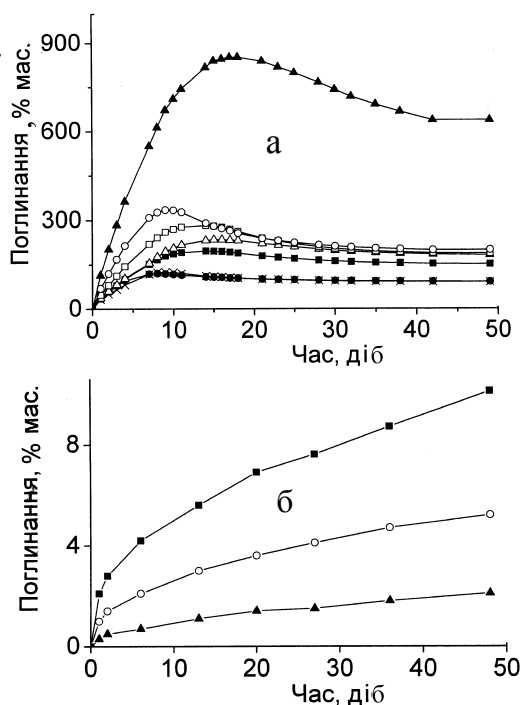


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції води ОНК на основі МДІ (а) і ПЦ (б). Вміст ТАГ, моль/моль NaOH: x – 0; – 0.01; O – 0.02; Δ – 0.05; – 0.1; O – 0.2; Δ – 0.5 (а); – 0; Δ – 0.1; O – 0.5 (б).

симального значення сорбційної ємності спостерігається помітне зменшення маси зразка (близько 1/4 від максимальної сорбційної ємності) протягом відносно короткого проміжку часу (співрозмірного з часом досягнення максимального вмісту сорбату), після чого втрата маси суттєво уповільнюється, однак не припиняється. Тривалість вказаних етапів, а також відповідні значення кількості поглиненого сорбату залежать від складу ОНК. Найнижче значення максимальної сорбційної ємності спостерігається для немодифікованого ОНК, що не містить ТАГ, при збільшенні вмісту модифікатора сорбційна ємність зростає, найбільше її значення серед досліджених зразків було виявлено для ОНК з вмістом ТАГ 0,5 моль/моль NaOH.

Поява максимуму на сорбційних кривих може бути наслідком декількох факторів, серед яких основними, на нашу думку, є:

– вимивання компонентів ОНК зі зразка. Процеси сорбції і вимивання певних компонентів з ОНК (наприклад, гліцерину, луку) є конкуруючими. На першому етапі швидкість сорбції перевищує швидкість вимивання на порядки, внаслідок

чого спостерігається стрімке зростання маси зразка. З часом сорбція уповільнюється і процес вимивання компонентів ОНК, хімічно не зв'язаних з органо-неорганічною сіткою, стає помітнішим; – процеси структуроутворення за рахунок пластифікуючої дії води. При насиченні зразка водою і збільшенні його об'єму відстані між молекулами зростають, полімерні ланцюги стають більш рухливими і отримують здатність до утворення більш щільної надмолекулярної упаковки. Внаслідок структуроутворення надлишки води „витискаються” зі зразка.

Як видно з рис. 3, б, на якому представлені кінетичні криві сорбції зразками ОНК, синтезованих з ПЦ, водопоглинання в таких системах відбувається значно повільніше, і максимальна кількість сорбату, поглиненого за час експерименту, не перевищує 10 % мас., що нижче відповідного параметра для систем на основі МДІ у десятки разів. Це явище пов'язано з високою жорсткістю і щільністю поліізоціанатної матриці. Крім того, з представлених даних видно, що для системи ПЦ/СН сорбція води відбувається швидше, ніж у випадку ОНК, що містять ТАГ.

Залежність фізико-механічних характеристик

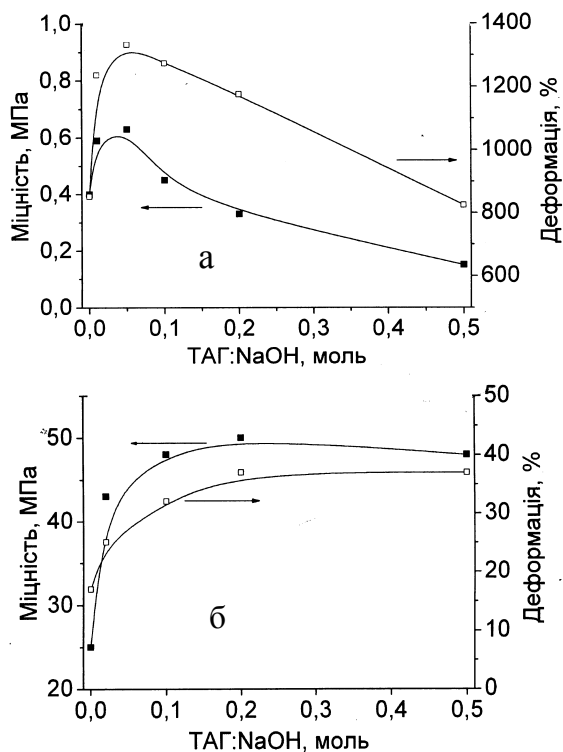


Рис. 4. Фізико-механічні властивості ОНК на основі МДІ (а) і ПЦ (б).

синтезованих ОНК від вмісту ТАГ у вихідній реакційній суміші представлено на рис. 4. Як видно з рис. 4, а, у системах, синтезованих з МДІ, залежності міцності при розриві і відносної деформації проходять через максимум при вмісті ТАГ 0.05 моль на 1 моль луку. При подальшому зростанні вмісту естеру фізико-механічні характеристики ОНК погіршуються. Таку поведінку досліджуваних систем можна пояснити наступним чином: спочатку, при низькому вмісті ТАГ, переважаючим фактором є посилення неорганічного компонента за рахунок хімічної взаємодії між силікатом натрію і ТАГ, подальше зростання вмісту естеру приводить одночасно до відносного зменшення вмісту поліуретансечовини в таких системах, а також до утворення більш дефектної просторової сітки органічної складової ОНК.

При введенні ТАГ до ОНК на основі ПЦ спостерігається одночасне зростання як міцності, так і відносної деформації таких систем до певних граничних значень, що відповідають вмісту ТАГ 0.1 моль/моль NaOH. Як зазначалося раніше, зростання міцності композитів можна пояснити збільшенням молекулярної маси ПКК внаслідок зростання силікатного модуля у присутності естеру. Ріст деформативності таких ОНК, на нашу думку, пов'язаний з пластифікуючою дією гліцерину, що є продуктом реакції гідролізу ТАГ у СН.

Таким чином, нами було вивчено модифікацію неорганічного компонента ОНК за допомогою ТАГ. Отримані результати свідчать, що застосування ТАГ, за рахунок його хімічної взаємодії з неорганічним компонентом ОНК — водним розчином силікату натрію, дозволяє регулювати властивості останнього (модуль, маса кремній-кисневого аніона тощо), і, тим самим, при оптимальному співвідношенні компонентів — одержувати ОНК з бажаним комплексом властивостей.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы органо-неорганические композиты (ОНК) на основе изоцианатных олигомеров и водного раствора силиката натрия с использованием триацетатглицерина (ТАГ) в качестве регулятора основных характеристик неорганического компонента, как, например, силикатного модуля и pH. Исследованы особенности формирования химической структуры синтезированных ОНК, а также влияние ТАГ на сорбционные и физико-механические свойства композитов.

SUMMARY. Organic-inorganic composites (OIC) based on isocyanate oligomers and water-soluble sodium silicate were synthesized using triacetateglycerol (TAG) as a controlling agent for the basic characteristics of inorganic component such as silicate modulus and pH. Chemical structure formation peculiarities as well as effect of TAG on sorption and mechanical properties of the OIC obtained were investigated and discussed.

1. *Hybrid materials. Synthesis, characterization and applications* / Ed. G. KICKELBICK. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
2. *Karger-Kocsis J., Erdelyi S., Nagy G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* -2007. -**103**, № 2. -P. 853—859.
3. *Sugimoto H., Nakanishi E., Yamauchi K. et al.* // *Polym. Bull.* -2004. -**52**, № 3—4. -P. 209—218.
4. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б.* // *Композиц. полимер. материалы.* -1999. -**21**, № 1. -С. 3—12.
5. *Айлер Р.* *Химия кремнезема.* -М.: Мир, 1982.
6. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Бузинская В.Л.* // *Физикохимия полимеров.* -2008. -№ 14. -С. 117—123.
7. *Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Лебедев С.В.* // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 3. -С. 62—66.
8. *Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Денисенко В.Д., Лебедев С.В.* // *Полимер. журн.* -2008. -**30**, № 4. -С. 271—275.
9. *Беллами Л.* *Инфракрасные спектры сложных молекул.* -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
10. *Чалых А.Е.* *Диффузия в полимерных композитах.* -М.: Химия, 1987.