

polyglucanurethane molecular dynamic and short-range ordering were explored.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crini G. // *Progr. Polym. Sci.* -2005. -**30**. -Р. 38—70.
2. Ciesielski W., Liu C.Y., Yen M.T., Tomasik P. // *Carbohydr. Polym.* -2003. -**51**. -Р. 47—56.
3. Пат. № 59873 Україна. -Опубл. 15.06.2006; Бюл. № 6.
4. Гвоздяк Р.И., Матышевская М.С., Григорьева Е.Ф. и др. Микробный полисахарид ксантан. -Киев: Наук. думка, 1989.
5. Козак Н.В., Гомза Ю.П., Лобко Е.В., Губина А.В. // *Межвуз. сб. „Физикохимия полимеров”* -2011. -**17**. -С. 92—95.
6. Southwick J.G., Lee H., Jameson A.M., Blackwell J. // *Carbohydrate Res.* -1980. -**84**. -С. 287—295.
7. Губина А.В., Низельский Ю.М., Козак Н.В., Нестеренко Г.М. // *Магистериум*. -2006. -**24**. -С. 58—64.
8. Козак Н.В., Губина А.В., Клепко В.В. и др. // *Межвуз. сб. „Физикохимия полимеров”*. -2010. -**16**. -С. 214—219.
9. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982.
10. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
11. *Энциклопедия полимеров*. -М.: Совет. энциклопедия, 1977. -С. 66—67.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 07.11.2011

УДК 541.64:678.02

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

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПЗИТИ НА ОСНОВІ ІЗОЦІАНАТІВ ТА СІЛКАТУ НАТРІЮ З ДОБАВКАМИ УРЕТАНВМІСНОГО ОЛІГОМЕРУ

Проведено синтез уретанвмісного олігомеру з амініними реакційноздатними групами. Створено органо-неорганічні композити на основі одержаного уретанвмісного олігомеру, силкату натрію та ізоціанатів при різному співвідношенні відправних реагентів. Встановлено, що отримані органо-неорганічні композити мають підвищені фізико-механічні характеристики, що пов'язано як з наявністю амініних груп в уретанвмісному олігомері, так і з особливостями формування структури композиту в цілому.

ВСТУП. Розробка органо-неорганічних полімерних композитів (ОНК) та дослідження їхніх властивостей є одним з перспективних напрямків у полімерній науці в останнє десятиріччя [1—3]. Це пов'язано з унікальними властивостями таких систем, які залежать від комбінування співвідношення вихідних традиційних матеріалів та способу їх отримання. Найпоширеніший спосіб одержання ОНК є золь-гель метод [4—7]. Альтернативним шляхом синтезу ОНК є спільна полімеризація органічних та неорганічних олігомерів [8, 9]. При цьому під час полімеризації ОНК відбувається взаємодія між функціональними групами неорганічних та органічних складових з утворенням композитів з комплексом властивос-

тей, що не притаманні вихідним сполукам [10].

Властивості ОНК можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічних і неорганічних компонентів системи та умов проведення процесу полімеризації [8, 9]. Авторами розроблені ОНК з високими показниками фізико-механічних властивостей при використанні модифікованої неорганічної складової [11, 12]. Слід чекати, що модифікація органічної складової, а саме ізоціанатних олігомерів, дасть можливість створити ОНК зі зміненим комплексом властивостей. Введення добавок уретанвмісного олігомеру, безумовно, позначиться на формуванні полімерної органічної матриці ОНК та на структурі композитів [13], а, отже, і на їхніх властивостях.

© В.Л.Будзінська, С.С.Іщенко, Є.В.Лебедев, В.В.Мужев, 2012

Мета роботи полягала в створенні ОНК на основі ізоціанатів та силікату натрію з добавками уретанвмісного олігомеру і дослідженні фізико-хімічних властивостей таких композитів.

Об'єктами дослідження були: органо-неорганічні композиції на основі ізоціанатів та силікату натрію з добавками уретанвмісного олігомеру. Використовували силікат натрію (СН) з силікатним модулем, рівним 2.94 ± 0.5 , який визначався згідно із ГОСТ 13079. Силікатний модуль ($m_{\text{сн}}$) — відношення кількості SiO_2 г/моль до Na_2O г/моль. Відсоток вільної води в СН складав 60 ± 3 % мас.

Застосовували уретанвмісний олігомер (МДГ) на основі макродіізоціанату (МДІ) та гідразинетанолу (ГЕ). Органо-неорганічні композиції на основі ізоціанатів, уретанвмісного олігомеру та силікату натрію готували за кімнатної температури при постійному перемішуванні. Отвердження ОНК проводили як моноізоціанатами, так і поліізоціанатами. Всі зразки ОНК отримували при співвідношенні неорганічної складової до органічної 40 % мас. : 60 % мас. відповідно.

Основні результати роботи одержані з використанням реологічних досліджень, інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії) та комплексом фізико-механічних досліджень.

Залежність в'язкості уретанвмісного олігомеру від температури досліджували на приладі TA Instruments AR2000 Ex Rheometer у температурному інтервалі 20—35 °С через кожні 5 °С, використовуючи пристрій „плита–плита”.

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

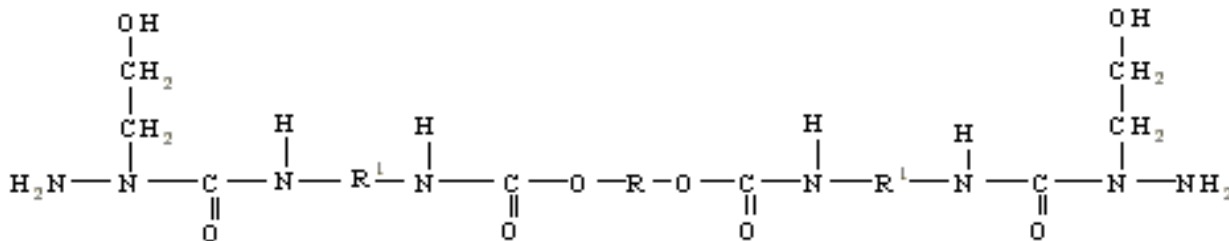
Міцність і відносне подовження при розриві зразків ОНК визначали згідно з ГОСТ 18299, а міцність та відносну деформацію при стисканні — згідно з ГОСТ 4651. В обох випадках дослідження проводили після старіння зразків про-

тягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 при швидкості 50 мм/хв.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Першим етапом роботи було проведення синтезу уретанвмісного олігомеру на основі МДІ та гідразинетанолу. Преполімер МДІ був отриманий при взаємодії поліоксипропіленгліколю молекулярної маси 1052 з толуїлендіізоціанатом — суміш ізомерів 2.4—65 % і 2.6—35 %, МДІ мав 6 ± 0.5 % NCO-груп. Мольне співвідношення МДІ : ГЕ складало 1:2. Слід зазначити, що процес реакції МДІ та ГЕ супроводжується значним виділенням тепла. Тому для забезпечення сталого температурного режиму реакції, особливо початкового терміну, необхідно інтенсивно охолоджувати реактор з реакційною сумішшю, не допускаючи перевищення температури реакційної маси за 50 °С. Перемішування реакційної маси повинно бути значним, але сталим, завдяки незначній величині в'язкості при температурі витримки до завершення реакції. Хімічна структура синтезованого уретанвмісного олігомеру (МДГ) представлена формулою, що наведена нижче.

Синтезований олігомер містить реакційноздатні аміні групи, що в подальшому при використанні МДГ при формуванні ОНК дасть змогу отримати більш зашитий полімер.

Як зазначалось вище, перспективним і економічним методом одержання органо-неорганічних наноматеріалів є формування їх у процесі сумісної полімеризації із рідких сумішей органічного та неорганічного компонентів. Використовуючи олігомери різного хімічного складу неорганічної і органічної природи та змінюючи їх співвідношення, можна одержувати полімерні матеріали з широким спектром властивостей. Структура таких ОНК є трьохфазною системою, що включає фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є продуктом їх взаємодії [14]. В залежності від природи компонентів, способу та умов синтезу отримують полімерні композиційні матеріали різних типів — традиційний мік-



рокомполит чи нанокполит або їх поєднання в різних співвідношеннях. Щоб досягти значного покращення властивостей ОНК, необхідно досягти рівномірного розподілу часток неорганічного олігомеру в полімерній матриці. Істотне значення при цьому має хімічна спорідненість неорганічного олігомеру і полімерної матриці. Визначальним є також знання кореляції між гідрофільно-гідрофобним балансом часток неорганічного олігомеру та його здатністю до диспергування (змішування) в полімерній матриці в процесі її тверднення. При дослідженні процесу диспергування неорганічних олігомерів у середовищі МДГ необхідно враховувати в'язкість олігомеру в залежності від температури.

На рис. 1, 2 наведені криві течії МДГ при різних температурах. Як видно, не при всіх температурах олігомер проявляє властивості неньютонівської рідини. Але слід зауважити, що із збільшенням температури МДГ наближається до ньютонівської рідини [15]. При температурах 20 і 25 °С олігомер проявляє псевдопластичність.

Таким чином, проведені реологічні дослідження визначили температурні режими (вище 30 °С) змішування СН з МДГ та затвердження ізоціанатами.

З метою отримання різнофункціональних композиційних матеріалів проводили затвердження МДГ з СН як моноізоціанатами, так і поліізоціанатами. Зокрема, для створення негорючих пінних матеріалів використовували для їх отвердження толуїлендіізоціанат, гексаметилендіізоціанат і додавали трихлоретилфосфат. Кількість моноізоціанату по розрахунку брали таку, щоб прореагували всі реакційноздатні групи МДГ. В обох випадках отримані пінні композити, які здатні до самогасіння. При створенні плівкових та конструкційних матеріалів для отвердження МДГ з СН використовували МДІ та ПЦ відповідно.

Механізм реакції МДГ, СН з ізоціанатами вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Так, на рис. 3 представлені ІЧ-спектри продуктів реакції СН+ПЦ (*a, б* — спектр 1) та СН+МДГ+ПЦ (*б, в* — спектр 2). При порівнянні цих спектрів видно, що вони мають відмінності в інтенсив-

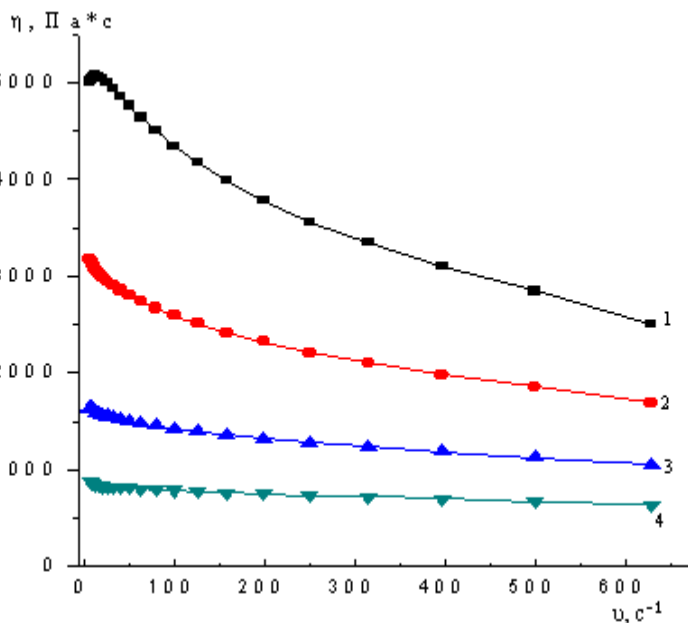


Рис. 1. Залежність в'язкості олігомеру МДГ від швидкості зсуву при різних температурах: 1 — 20, 2 — 30, 4 — 35 °С.

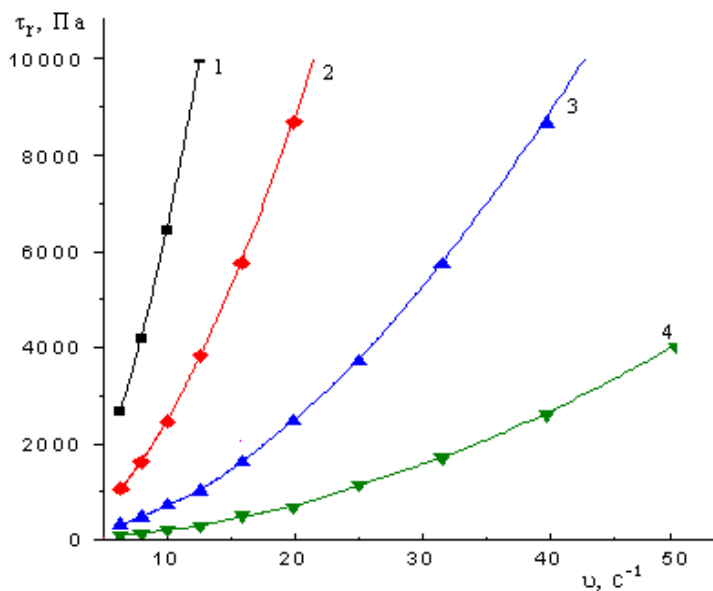


Рис. 2. Криві течії олігомеру МДГ при різних температурах: 1 — 20, 2 — 30, 4 — 35 °С

ності характерних смуг.

Особливу увагу звертають на себе смуги 1080, 1535, 1670 та 3350 cm^{-1} . Смуга 1670 cm^{-1} характеризує деформаційні коливання зв'язаних NH-груп [16, 17]. Інтенсивність цієї смуги на спектрі 2 (рис. 3, *a*) значно вища в порівнянні зі спе-

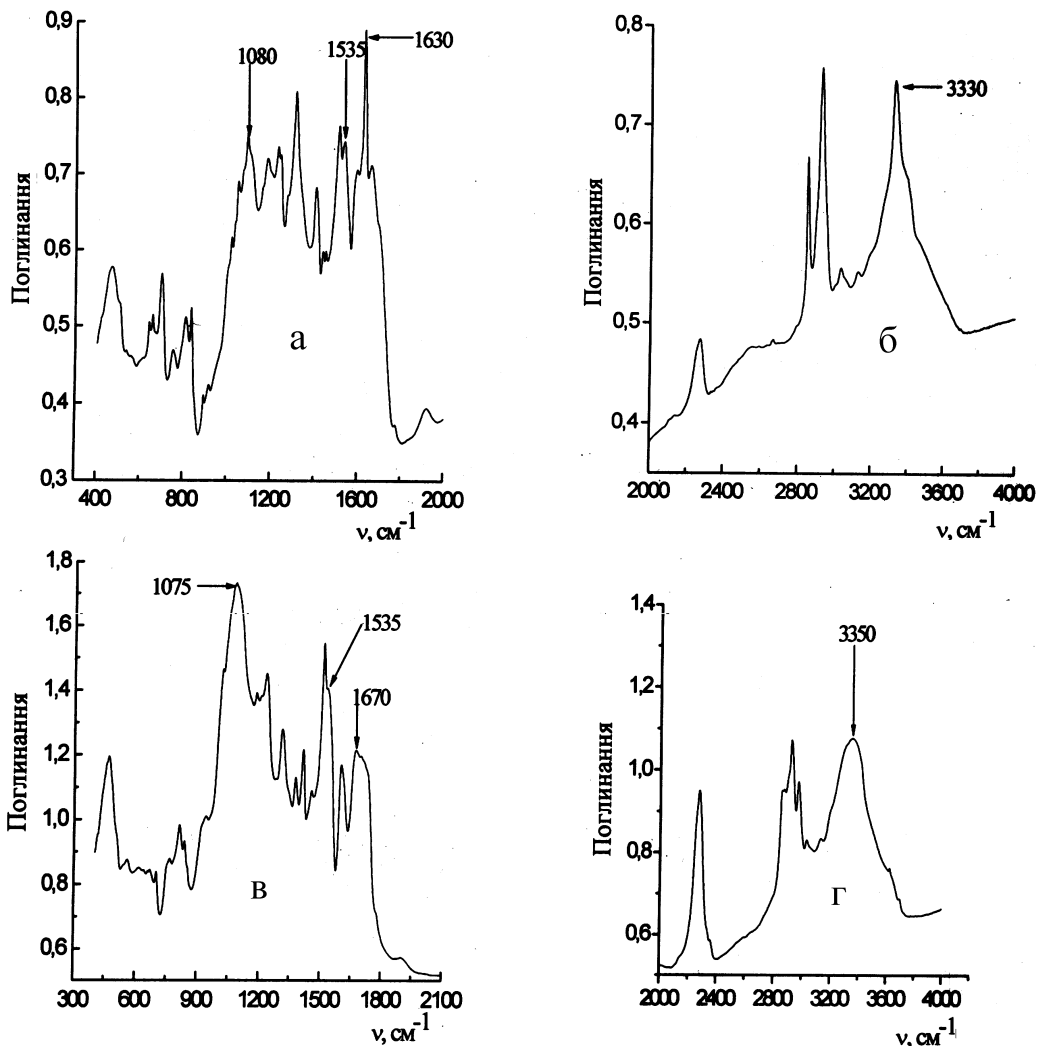


Рис. 3. ІЧ-спектри продуктів реакції: спектр 1 — 40 % мас. СН + 60 % мас. ПЦ (а, б) та спектр 2 — 30 % мас. ПЦ + 30 % мас. МДГ + 40 % мас. СН (в, г).

ктом 1. Інтенсивність смуги 3350 см^{-1} (спектр 2, рис. 3, г) значно вища і має інший характер, ніж на спектрі 1 (рис. 3, б). Ця смуга характеризує валентні коливання зв'язаних NH-груп. З цього можна зробити висновок, що при формуванні ОНК при введенні МДГ більше утворюється сечовини, що пов'язано з наявністю NH_2 -груп в МДГ, що можуть виступати в якості реакційних груп по відношенню до ізоціанату, а також проявляти каталітичний вплив на реакцію води силікату натрію з ізоціанатом. На користь цього твердження свідчить і збільшення інтенсивності смуги 1080 см^{-1} , яка характеризує поглинання зв'язків Si-O-Si. Іншими словами, утворення біль-

шої кількості сечовини при формуванні ОНК викликає більш інтенсивну поліконденсацію силікату натрію.

З приведенного аналізу можна зробити висновок, що в результаті формування системи СН+МДГ+ПЦ отримуємо більш зашитий (розгалужений) композит в порівнянні з системою СН+ПЦ, що повинно позначитися на фізико-механічних властивостях таких ОНК.

Дійсно, виявилось, що ОНК з використанням різних кількостей МДГ проявляють різні фізико-механічні властивості. В табл. 1 наведені міцність (G) та відносне подовження (L) при розриві різних за складом ОНК на основі МДГ,

Т а б л и ц я 1

Склад та фізико-механічні характеристики ОНК на основі МДГ, СН та МДГ

МДГ	МДІ	СН	G, МПа	L
% мас.				
0	60.0	40	4.1	756
0.5	59.5	40	4.2	870
1.0	59.0	40	4.5	945
1.5	58.5	40	6.4	1276
2.0	58.0	40	5.7	1126
2.5	57.5	40	4.4	845

Т а б л и ц я 2

Фізико-механічні характеристики ОНК на основі ПЩ, СН та МДГ

МДГ	ПЩ	СН	σ , МПа	$\Delta\epsilon$, %	σ , МПа	$\Delta\epsilon$, %
% мас.			14 діб		28 діб	
0	6.0	40	15	9	36	23
2.5	57.5	40	29	22	39	24
5.0	55.0	40	35	27	41	29

силікату натрію та МДІ.

Як видно з табл. 1, міцність при розриві зразків ОНК підвищується на 60 % для композиції 4, що вміщує 1.5 % мас. МДГ. Кількість МДГ в такій композиції відповідає за розрахунками необхідній кількості для реагування NH_2 -груп у МДГ з ізоціанатами. При збільшенні кількості МДГ значення міцності майже не змінюється. В той же час відносно подовження при розриві зразків ОНК зростає зі збільшенням кількості МДГ і має екстремум також при 1.5 % мас. МДГ. Такі значення фізико-механічних показників можна пояснити наступним чином: по-перше, МДГ має амініні реакційноздатні групи, які можуть взаємодіяти з ізоціанатними групами, а також каталізувати реакцію сечовиноутворення води силікату натрію з ізоціанатними групами, по-друге, при додаванні невеликих кількостей МДГ змінюється склад та будова прошарків між органічною та неорганічною складовими [13, 14], що визначає структуру цих композитів, а, отже, й механічні характеристики. Слід відмітити, що отримані ОНК

характеризуються високими показниками міцності. Це свідчить про те, що проходить формування більш захищеної системи, на що вказують наведені вище ІЧ-спектроскопічні дослідження.

Для створення конструкційних матеріалів ОНК одержували на основі СН+МДГ+ПЩ. У табл. 2 наведені значення міцності (σ) та відносної деформації ($\Delta\epsilon$) при стисканні різних за складом композицій.

Як видно з табл. 2, збільшення вмісту МДГ приводить до підвищення показників як міцності, так і відносної деформації при стисканні. Слід зазначити, що в залежності від складу композиту маємо різні механічні показники. Це, скоріше всього, може бути пов'язано зі структурою новоствореного композиту.

Відомо, що при формуванні ОНК проходить ряд паралельно-конкуруючих реакцій, одна з яких є поліконденсація СН. У результаті цієї реакції неорганічна складова формується у вигляді сферичних або овоїдальних силікатних часток. У такій системі міцними є міжфазні зв'язки. Таким чином, структура ОНК є трьохфазною системою, що включає фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є прошарком між двома складовими [14]. Раніше [18] при дослідженні структури гібридних органо-неорганічних композитів на основі ізоціанатів, силікату натрію методом рентгенографії було показано, що первинні часточки силікату натрію утворюють дрібні масово-фрактальні агрегати на основі суцільно зв'язаних первинних, а потім зі слабо зв'язаних дрібних масових фракталів формуються великі масово-фрактальні агрегати. Збільшення вмісту неорганічного компоненту веде до зменшення розмірів як первинних, так і вторинних масово-фрактальних агрегатів. Полімерний органічний компонент в органо-неорганічному композиті, в свою чергу, розподіляється в прошарках масово-фрактальних агрегатів, утворених неорганічним компонентом. Товщину таких прошарків орієнтовно можна визначити близькою до розмірів масово-фрактальних агрегатів першого структурного рівня. На властивості ОНК суттєво впливає природа прошарків між неорганічною і органічною складовими, тобто введення в композит МДГ впливає на будову прошарків та визначає структуру і властивості ОНК [13, 19].

Таким чином, проведено синтез уретанвмісного олігомеру з амініними реакційноздатними

групами. Реологічні дослідження визначили температурні режими змішування СН з уретанвмісним олігомером. Встановлено, що отримані ОНК на основі СН, МДГ та ізоціанатів мають підвищені фізико-механічні характеристики, що пов'язано як з наявністю аміних груп в МДГ, так і з особливостями формування структури ОНК.

РЕЗЮМЕ. Проведен синтез уретансодержащего олигомера с аминными реакционноспособными группами. Созданы органо-неорганические композиты на основе синтезированного уретансодержащего олигомера, силиката натрия и изоцианатов при разном соотношении исходных реагентов. Установлено, что полученные органо-неорганические композиты имеют высокие физико-механические показатели, что связано как с присутствием аминных групп в уретансодержащем олигомере, так и с особенностями формирования структуры композита в целом.

SUMMARY. The oligomer which contains urethane with presence amines groups was preparation. Organic-inorganic polymer composites (ONC) based on oligomer which contains urethane, sodium of silicate and isocyanates was synthesized. That composites obtained are characterized by high deformation properties. The properties of ONC could be related to specific structure of composite and with presence amines groups in oligomer which contains urethane.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hsu Y.G., Lin K.H., Chiang I.L. *Material Science and Engineering B*. -2001. -**87**. -P. 31—39.
2. Sugimoto H., Nakanishi E., Yamauchi K. *et al.* // *Polymer Bull.* -2004. -**52**. -P. 209—218.

3. Hsu Y.G., Chang L.F., Wang C.P. *Materials Science and Engineering A*. -2004. -**367**. -P. 205—217.
4. Brennan A.B., Wilkes G.L. // *Polymer*. -1991. -**32**. -P. 733—739.
5. Novak B.M. // *Adv. Material*. -1993. -**5**. -P. 422—433.
6. Hsu Y.G., Lin F.J. // *Appl. Polymer Science*. -2000. -**75**. -P. 275—283.
7. Kim K.M., Adachi K., Chujo Y. // *Polymer*. -2002. -**43**. -P. 1171—1175.
8. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // *Композиционные полимерные материалы*. -1999. -**21**, № 1. -С. 3—12.
9. Лебедев С.В., Ищенко С.С., Будзінська В.Л. *Вопросы химии и химической технологии*. -2002. -**3**. -С. 80—86.
10. Ищенко С.С., Лебедев С.В. // *Укр. хим. журн.* -2001. -**67**, № 8. -С. 116—119.
11. Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Лебедев С.В. // *Там же*. -2009. -**75**, № 3—4. -С. 62—66.
12. Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Лебедев С.В. // *Полімер. журн.* -2009. -**31**, № 3. -С. 265—269.
13. Лебедев С.В. // *Физикохимия многокомпонентных полимерных систем*. -Киев: Наук. думка, 1985. -Т. 2. -С. 74—88.
14. Придатко А.Б., Ищенко С.С., Лебедев С.В. *Фізика конденсованих високомолекулярних систем*. -Вип. 4. -С. 31—33.
15. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. *Реология в процессах образования и превращения полимеров*. -М.: Химия, 1985.
16. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. -М.: Мир, 1965.
17. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
18. Лебедев С.В., Гомза Ю.П., Ищенко С.С. *та ін.* // *Вопросы химии и хим. технологии*. -2006. -№ 3. -С. 89—94.
19. Ищенко С.С., Будзінська В.Л., Лебедев С.В., Головань С.В. // *Полімер. журн.* -2011. -**33**, № 3. -С. 228—233.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 21.12.2011