

УДК 678.664:661.683

Сорбційні властивості гібридних органо-неорганічних систем на основі уретанових олігомерів і силікату натрію

Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, Є.В. Лебедєв, С.С. Іщенко, І.М. Паращенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

На основі уретанових олігомерів різної молекулярної маси та силікату натрію синтезовано гібридні органо-неорганічні системи (ОНС). При порівнянні дифузійних параметрів для ОНС і для відповідних поліуретанів виявлено, що водопоглинаючі властивості ОНС зумовлені наявністю гідрофільної неорганічної фази, в якій стабілізується сорбат (вода), що надходить у систему. Швидкість надходження сорбату в ОНС не лімітується полімерною органічною матрицею, а величина коефіцієнта дифузії визначається умовами стабілізації води в неорганічній фазі. Найбільшою сорбційною ємністю характеризується ОНС-2102, що зумовлено високою молекулярною масою відповідного ОПГ і його лінійною структурою.

Вступ

Полімерні композиції, які формуються з сумішей рідких реакційноздатних органічного та неорганічного компонентів у процесі їх сумісної полімеризації, є системами з особливою структурою, що включають фази органічного і неорганічного полімеру та фазу, яка є продуктом взаємодії між ними [1, 2]. Використання в якості органічного компонента уретанового олігомеру, що містить вільні NCO-групи, дає можливість отримати композиції з характеристиками еластомеру [3]. Структура такої системи являє собою органічну полімерну (поліуретанову) матрицю з включеннями неорганічної фази, причому ці включення нанорозмірні, а саме 7–10 нм [4]. Така структура зумовлює особливі електричні та дифузійні властивості органо-неорганічних систем (ОНС), тобто їх відносно високу електро-провідність, високе значення діелектричної константи та високу сорбційну ємність [5]. Ці характеристики дають перспективу для застосування ОНС у технічній сфері. Так, наприклад, ОНС на основі поліетиленоксиду та буюксиду алюмінію, синтезовані за присутності модифікуючих добавок, демонструють високий рівень іонної провідності, що робить можливим їх використання як твердих електролітів [6, 7]. Показано, що електричні, механічні та сорбційні властивості визначаються хімічним складом органічної компоненти [3–5, 8, 9].

Метою даної роботи було дослідження сорбційних властивостей органо-неорганічних систем, отриманих на основі різних уретанових олігомерів і силікату натрію, залежно від молекулярної маси та функціональності вихідного олігооксипропіленгліколю (ОПГ), який використовували при синтезі уретанового олігомеру.

Експериментальна частина

ОНС з поліуретановою органічною складовою були сформовані в процесі полімеризації суміші уретанового олігомеру та силікату натрію (СН). Уретановий олігомер синтезований на основі 2,4-толуїлендізоціанату (ТДІ) і олігооксипропіленгліколю (ОПГ) з різною молекулярною масою та функціональністю, рівною 2 та 3 (яка визначає їх лінійну або розгалужену будову). Залежно від молекулярної маси та функціональності ОПГ були позначені як 1052, 2102, 3603. Крім полієфіру ОПГ використовували полієфір – оліготетраметиленгліколь (ОТМГ) з молекулярною масою 1000, який давав лінійну структуру. Уретанові олігомери містили вільні NCO групи в кількості 3,5–5,0 %.

Довжина молекулярного ланцюга уретанового олігомеру (молекулярна маса) може впливати на властивості кінцевих продуктів, тобто визначати макрохарактеристики ОНС, зокрема сорбційні властивості. З метою з'ясування впливу молекулярної маси олігомеру та ступеня його розгалуженості на властивості ОНС, були вивчені системи, що мали як вихідний продукт синтезу ОПГ-1052, ОПГ-2102, ОПГ-3603 та ОТМГ-1000. Цифри 2 та 3 означають функціональність простого полієфіру ОПГ, тобто кількість ОН-груп на кінцях молекулярного ланцюга, отже ОПГ з функціональністю 2 мають лінійну структуру, тоді як ОПГ з функціональністю 3 має розгалужену структуру з трьома ОН-групами на кінцях ланцюга. Системи на основі полієфіру ОТМГ мають лінійну структуру. Відповідно, такі ж особливості має уретановий олігомер і синтезовані на його основі ОНС. Вміст неорганічної фази – силікату натрію, у всіх композиціях становив 20 % мас.

Крім того були синтезовані поліуретани (ПУ) без

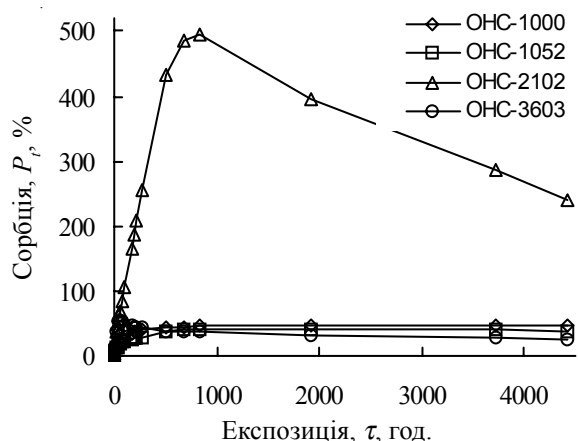


Рис. 1. Ізотерми сорбції води для органо-неорганічних систем, синтезованих з уретанових олігомерів з різною молекулярною масою та розгалуженістю молекулярного ланцюга

участі неорганічного компонента шляхом реакцій уретанових олігомерів з вологою повітря. ОНС були позначені відповідно молекулярній масі ОТМГ та ОПГ, а саме ОНС-1000, ОНС-1052, ОНС-2102 та ОНС-3603. Уретанові полімери були відповідно позначені як ПУ-1000, ПУ-1052, ПУ-2102 та ПУ-3603.

Зразки виготовляли у вигляді дисків діаметром 30 мм і товщиною 1 мм. Зразок занурювали у дистильовану воду на певний проміжок часу, потім виймали, зайву воду з поверхні видаляли фільтрувальним папером, після чого зразок зважували і знову занурювали у воду для подальшої експозиції. Експерименти проводили за постійної середньої температури 22 ± 2 °С.

Відносну кількість сорбованої води P_r за час експозиції τ визначали за рівнянням:

$$P_r = \frac{P - P_0}{P_0} \cdot 100,$$

де: P – маса зразка після експозиції у воді; P_0 – первісна маса сухого зразка.

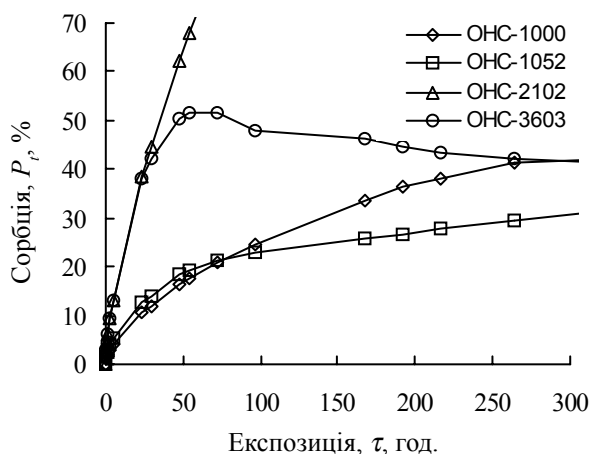


Рис. 3. Початкові області ізоTERM сорбції води для композицій ОНС-1000 – ОНС-3603

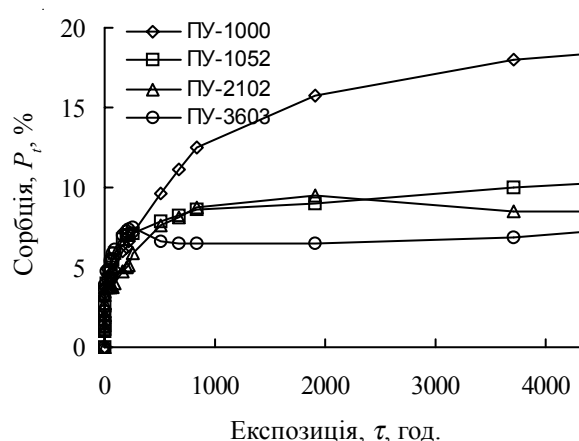


Рис. 2. Ізотерми сорбції води для відповідних поліуретанів, що не містять неорганічної фази

Результати експерименту та їх обговорення

Експериментальні результати по сорбції води у досліджуваних системах показані на рис. 1 та 2. На рис. 1 дані ізоТЕРми сорбції води за довгий період часу (до 4400 год.) для синтезованих ОНС. З рисунка видно, що всі системи, за виключенням ОНС-2102, досягають насичення із величиною відносного водопоглинання $P_{eq} = 20-50$ % за короткий проміжок часу, що не перевищує 300 год., і далі йде або повільне наростання кількості сорбату (ОНС-1000, ОНС-1052) або спадання (ОНС-2102, ОНС-3603). Слід відмітити, що ОНС-2102 має суттєво більшу величину водопоглинання з максимумом близько 500 % за 840 год. експозиції.

Ізотерми сорбції ПУ (рис. 2) суттєво відрізняються від кривих для ОНС (рис. 1). Усі системи, включаючи ПУ-2102, досягають швидкого насичення із величиною відносного водопоглинання $P_{eq} = 3-4$ % за проміжок часу $\tau_{eq} = 5,5$ год., далі йде повільне водопоглинання, що не перевищує 20 % за час експерименту (4400 год.).

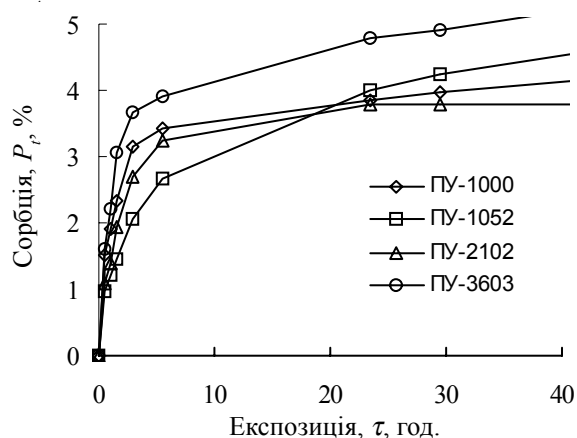


Рис. 4. Початкові області ізоTERM сорбції води для поліуретанів ПУ-1000 – ПУ-3603

Найбільшу величину водопоглинання 18,4 % має полімерна система ПУ-1000, але при цьому ще не досягає максимуму, тобто цей полімер найменш водостійкий. Для того, щоб оцінити швидкість дифузії води у досліджуваних композиціях, на рис. 3 та 4 наведені початкові області ізотерм сорбції для цих же систем. З рис. 3 видно, що для малих часів експозиції у воді ОНС діляться на дві групи – ОНС-2102 та ОНС-3603, що мають співпадаючі значення відносного водопоглинання, які значно вищі, ніж для ОНС 1000 та ОНС-1052, що також майже співпадають між собою. Але композиція ОНС-3603 насичується за 53,5 год. експозиції (крива має максимум з $P_{eq} = 51,4\%$), тоді як максимум для ОНС-2102 досягається за 840 год. з $P_{eq} = 495\%$.

Щодо полімерних систем (рис. 4), то тут картина дещо інша. Швидкий початковий період сорбції для усіх вивчених полімерів займає час 5,5 год. і далі іде повільне наростання сорбату (води) в об'ємі полімеру. Криві утворюють віялоподібну залежність зі збільшенням швидкості сорбції в ряду ПУ-1052 – ПУ-2102 – ПУ-1000 – ПУ-3603, тобто на початковій ділянці ПУ-1000 не виявляє аномалії водопоглинання.

Ці дані дають можливість розрахувати коефіцієнти дифузії сорбату у досліджуваних системах, якщо процес сорбції підкоряється другому закону Фіка [10]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

де: c – концентрація дифузанду (сорбату); x – відстань від краю зразка.

Це рівняння описує процес зміни концентрації дифузанду в різних точках твердого тіла в залежності від часу. Коефіцієнт дифузії D являє собою константу і є мірою швидкості, з якою система здатна за даних умов вирівнювати різності концентрацій. Рівняння Фіка справедливе у випадку незалежності D від концентрації і відсутності хімічних реакцій між дифузандом і твердим тілом.

При дослідженні дифузійних процесів низькомолекулярних речовин у полімерних системах методом сорбції використовують рівняння (1) для напівбезкінечного тіла. В цьому випадку при дифузії рідини в напрямку, перпендикулярному твердому тілу, що лежить у межах від $x = 0$ до $x = \infty$ і надходження рідини ззовні в площину тіла $x = 0$ відбувається з постійною швидкістю. Таким чином реалізується одномірний варіант дифузії у тверде тіло. Коли зразок має вигляд тонкої напівбезкінечної пластини (з товщиною l) і контактує з дифузандом (сорбатом) з обох сторін, аналітичний вираз для другого закону Фіка має вигляд [11]:

$$\frac{P_t}{P_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp\left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right], \quad (2)$$

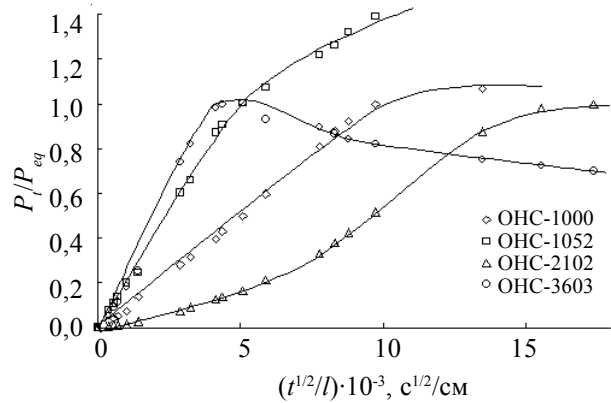


Рис. 5. Кінетичні криві сорбції в координатах рівняння Фіка (3) для ОНС, синтезованих на основі різних уретанових олігомерів

де: P_t – маса сорбату в полімері за час дифузійного процесу t , P_{eq} – рівноважне значення маси сорбату в об'ємі полімеру.

В умовах реального експерименту, коли зразок має кінцеві розміри, але його товщина l набагато менша інших вимірів, для початкової стадії дифузії рівняння Фіка (2) може бути приведено до вигляду [12, 13]:

$$\frac{P_t}{P_{eq}} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi(2l)^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

З рівняння (3) слідує, що залежність $P_t/P_{eq} \propto t^{1/2}$ повинна бути лінійною і коефіцієнт дифузії D може бути розрахований з нахилу цієї прямої. На рис. 5 і 6 наведені початкові ділянки ізотерм сорбції в координатах рівняння Фіка $P_t/P_{eq} \propto t^{1/2}/l$. Як видно, процес сорбції води в системах ОНС-1000, ОНС-1052 та ОНС-3603 підкоряється фіківській залежності та ізотерми сорбції лінійні в інтервалі значень P_t/P_{eq} від 0 до 1. В той же час для системи ОНС-2102 кінетична крива сорбції лінійна тільки на початковій ділянці при малих часах сорбції, в усьому інтервалі P_t/P_{eq} від 0 до 1 закон Фіка не виконується. Тому для ОНС-2102 були розраховані коефіцієнти дифузії як для малих часів

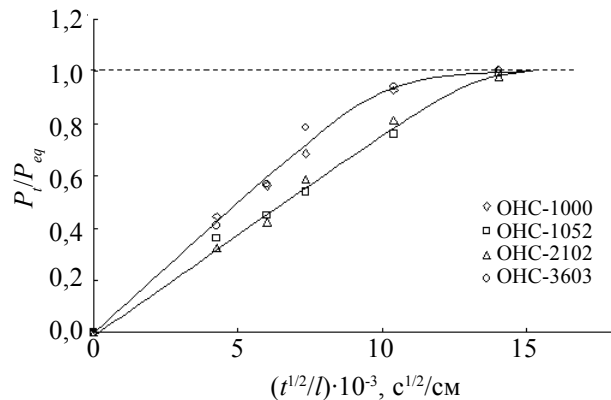


Рис. 6. Кінетичні криві сорбції для ПУ, синтезованих на основі різних уретанових олігомерів

Таблиця. Параметри дифузійного процесу в органо-неорганічних системах і відповідних поліуретанах

Композиції	$P_{eq}, \%$	$\tau_{eq}, \text{год}$	$P_m, \%$	$D, \text{см}^2/\text{с}$	$V \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
ОНС-1000	41,4	264	46,1	$8,27 \cdot 10^{-9}$	1,13
ОНС-1052	21,2	71,5	38,7	$3,38 \cdot 10^{-8}$	1,32
ОНС-2102*	49,5	840	239	$1,0/3,1 \cdot 10^{-9}$	3,57
ОНС-3603	51,4	53,5	25,4	$4,40 \cdot 10^{-8}$	3,57
ПУ-1000	3,4	5,5	18,4	$7,13 \cdot 10^{-7}$	2,92
ПУ-1052	2,7	5,5	10,3	$4,44 \cdot 10^{-7}$	1,91
ПУ-2102	3,3	5,5	8,5	$4,44 \cdot 10^{-7}$	2,50
ПУ-3603	3,9	5,5	7,2	$7,13 \cdot 10^{-7}$	3,41

*Для ОНС-2102 дані величини коефіцієнта дифузії D для початкової ділянки та для решти діапазону.

сорбції, де P_t/P_{eq} досягає значення 0,2, так і для решти діапазону P_t/P_{eq} .

В таблиці приведені значення рівноважної сорбції P_{eq} , для розрахунків коефіцієнта дифузії, значень коефіцієнтів дифузії D та величин сорбційної ємності P_m (кількості води, сорбованої за час експерименту 4400 год.) для досліджуваних систем.

Щодо поліуретанів, синтезованих на основі цих же олігомерів, то для процесу сорбції, що відбувається за короткий час експозиції полімерів у воді, добре виконується фіківська залежність (рис. 6). Коефіцієнти дифузії співпадають для ПУ-1000 та ПУ-3603 і для ПУ-1052 та ПУ-2102 і на порядок вищі за такі для органо-неорганічних систем. З формальної точки зору це є наслідком того, що величина часу $t = \tau_{eq}$, при якому досягається значення рівноважної сорбції P_{eq} в ПУ, мають малі значення (дорівнюють 5,5 год.), тоді як для ОНС вони на порядок (а для ОНС-2102 на два порядки) більші. При аналізі цих даних слід взяти до уваги що, як слідує з рівнянь (2) та (3), величина коефіцієнта дифузії D не враховує абсолютну кількість сорбату P_{eq} , поглинуту твердим середовищем і залежить тільки від часу τ_{eq} , за який досягається насичення P_{eq} , тобто вирівнювання концентрації сорбату в об'ємі твердого тіла.

Щоб врахувати і час досягнення насичення в системі, і абсолютну кількість сорбату, використовували такий параметр як швидкість сорбції ΔV , яку розраховували за рівнянням:

$$\Delta V = \frac{\Delta P}{\Delta t},$$

де: Δt – визначений час на початковій ділянці ізотерми сорбції. Фізичний зміст коефіцієнта дифузії D і швидкості сорбції ΔV дещо різняться – коефіцієнт дифузії D показує як швидко в системі встановлюється значення рівноважної сорбції, тобто як швидко вирівнюється концентрація дифузанта в об'ємі твердого тіла, тоді як швидкість ΔV сорбції свідчить про швидкість надходження дифузанта в матеріал.

З таблиці видно, що швидкість сорбції зростає зі збільшенням молекулярної маси ОПГ, на основі якого було синтезовано ОНС. Така ж залежність існує і для відповідних поліуретанів, за виключенням

ПУ-1000, який має аномально високу величину ΔV (і, відповідно, найбільше значення P_m). Слід підкреслити, що на відміну від коефіцієнта дифузії, величини швидкості сорбції є одного порядку як для ОНС, так і для ПУ.

Здатність системи накопичувати визначену кількість сорбату (води у даному випадку) можна охарактеризувати величиною сорбційної ємності P_m . Для всіх органо-неорганічних систем величина P_m знаходиться в інтервалі 25,4–46,1 %, тоді як для системи ОНС-2102 $P_m = 239$ %. Очевидно, це можна пов'язати з особливостями структури органічної фази для цієї системи – полімерна частина ОНС внаслідок великої молекулярної маси ОПГ та його лінійної будови характеризується високою еластичністю, найбільшою серед досліджуваних систем [5]. Внаслідок цього гідрофільна неорганічна фаза вільно збільшує свій об'єм у процесі сорбції води. Але при досягненні певної величини еластичної деформації, внутрішні зусилля, що при цьому розвиваються, руйнують структуру неорганічної фази і кількість сорбованої води починає зменшуватися. Наслідком цього процесу є максимум на кривій сорбції. Очевидно, цими ж особливостями зумовлені і відхилення від закону Фіка залежності для сорбції (рис. 5), оскільки сорбція води відбувається через деформовану полімерну матрицю. Відомо, що умови сорбції у полімерах у вихідному та напруженому станах різняться [14].

Таким чином, однаковість величин швидкості сорбції ΔV і велика різниця коефіцієнтів дифузії D для ОНС і ПУ (в ОНС майже на два порядки нижча) вказує, що в ОНС процес надходження сорбату в систему не лімітується полімерною фазою, а визначається наявністю гідрофільної неорганічної фази і умовами зв'язування води цією фазою, що відображається в значеннях коефіцієнтів дифузії. Низьке значення коефіцієнта D для ОНС свідчить про повільність процесів стабілізації води в неорганічній фазі. В той же час, механічні властивості полімерної матриці (її еластичні характеристики) можуть обмежувати кількість води, що сорбується неорганічною фазою.

Висновки

1. Порівняння дифузійних параметрів для органо-неорганічних систем і для відповідних полімерів

показує, що водопоглинаючі властивості ОНС зумовлені наявністю гідрофільної неорганічної фази, в якій стабілізується сорбат (вода), що надходить у систему.

2. Швидкість надходження сорбату в ОНС не лімітується полімерною матрицею, а величина коефіцієнта дифузії визначається умовами стабілізації води

в неорганічній фазі.

3. Найбільшою сорбційною ємністю характеризується ОНС-2102, що зумовлено високою еластичністю полімерної матриці, яка є наслідком високої молекулярної маси відповідного ОПГ і його лінійної структури.

Література

1. Мамуня Є.П., Мишак В.Д., Лебедев Є.В. // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 1. – С. 40–45.
2. Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Придатко А.Б., Лебедев Е.В. // Журн. прикл. химии. – 1998. – Вып.11. – С. 1929–1933.
3. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедев Є.В., Ищенко С.С. // Полімер. журн. – 2007. – 29, № 2. – С. 100–105.
4. Mamunya Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev E.V. et. al. // Europ. Polym. J. – 2004. – V.40. – P. 2323–2331.
5. Mamunya Ye., Kanapitsas A., Pissis P. et. al. // Macromol. Symp. – 2003. – V.198. – P. 449–459.
6. Bronstein L.M., Joo C., Karlinsey R. et. al. // Chem. Mater. – 2001. – V.13. – P. 3678–3684.
7. Karlinsey R.L., Bronstein L.M., Zwanziger J.W. // J. Phys. Chem. – 2004. – V.108. – P. 918–928.
8. Mamunya Ye.P., Iurzhenko M.V., Lebedev E.V. et. al. // J. Noncryst. Sol. – 2007. – V.353. – P. 4288–4292.
9. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
10. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. – Ленинград : Химия, 1984. – 224 с.
11. Ремизов Н.А., Чалых А.Е., Попов В.Я., Лаврентьев В.В. // Высокомолекуляр. соединения. – 1982. – 24, № 8. – С. 1630–1634.
12. Maggana C., Pissis P. // J. Polym. Sci. – В: Polym. Phys. – 1999. – V.37. – P. 1165–1182.
13. Shan A.P., Gupta R.K., Gangarao H.V.S., Powell C.E. // Polym. Eng. Sci. – 2002. – 42, N 9. – P. 1852–1863.
14. Чалых А.Е. Диффузия воды в полимерных системах. – М.: Химия, 1987. – 327 с.

Надійшла до редакції 30 листопада 2007 р.

Сорбционные свойства гибридных органо-неорганических систем на основе уретановых олигомеров и силиката натрия

Е.П. Мамуня, М.В. Юрженко, Е.В. Лебедев, С.С. Ищенко, И.Н. Паращенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

На основе уретановых олигомеров разной молекулярной массы и силиката натрия синтезированы гибридные органо-неорганические системы (ОНС). При сравнении диффузионных параметров для ОНС и для соответствующих полиуретанов установлено, что водопоглощающие свойства ОНС обусловлены наличием гидрофильной неорганической фазы, в которой стабилизируется сорбат (вода), поступающая в систему. Скорость поступления сорбата в ОНС не лимитируется полимерной органической матрицей, а величина коэффициента диффузии определяется условиями стабилизации воды в неорганической фазе. Самой большой сорбционной емкостью обладает ОНС-2102, что обусловлено высокой молекулярной массой соответствующего ОПГ и его линейной структурой.

Sorption properties of hybrid organic-inorganic systems based on urethane oligomers and sodium silicate

Ye.P. Mamunya, M.V. Iurzhenko, E.V. Lebedev, S.S. Ishchenko, I.M. Parashchenko

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Hybrid organic-inorganic systems (OIS) based on urethane oligomers with different molecular weight and sodium silicate were synthesized. Comparing of the diffusion parameters of OIS and respective polyurethanes shows that water-absorbing properties of OIS are determined by the presence of hydrophilic inorganic phase, where stabilization of the incoming sorbate (water) takes place. Organic polymer matrix of OIS does not limit the water-incoming rate and diffusion constant value depends on conditions of water stabilization in the inorganic phase. OIS-2102 possess the highest sorption capacity due to the high molecular weight of respective OPG and its linear structure.