

Модифікація силікату натрію ϵ -капролактамом*С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, В.Д. Денисенко, Є.В. Лебедєв*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна*Встановлено, що при модифікації силікату натрію ϵ -капролактамом відбуваються такі процеси: гідроліз ϵ -капролактаму з утворенням Na-солі ϵ -амінокапронової кислоти, виділення полікремнієвої кислоти, на поверхні якої сорбується Na-сіль ϵ -амінокапронової кислоти і ϵ -капролактаму.*

Останнім часом все більше уваги приділяють створенню нового класу органо-неорганічних композитів (ОНК) [1, 2]. Найпоширенішим способом отримання ОНК є золь-гель метод [3, 4], який являється багатадійним і часто буває складним. Авторами статті розроблено альтернативний однадійний метод отримання ОНК з органічних і неорганічних олігомерів за рахунок взаємодії функціональних груп цих складових [5, 6]. Варіюванням кількості та будови неорганічної складової можна змінювати властивості кінцевих продуктів у широкому діапазоні. Одним із відомих прийомів регулювання властивостей силікатів лужних металів являється введення до їх складу різних добавок-модифікаторів [7, 8]. Залежно від природи дії модифікатора на силікат металу його відносять до того чи іншого типу добавок [8].

У роботі ми зупинились на добавках-модифікаторах, в основу яких покладена кислотно-основна взаємодія, що приводить до зниження лужності розчинів силікатів і збільшення силікатного модуля розчинів.

Подані результати модифікації водного розчину силікату натрію (СН) ϵ -капролактамом (КЛ) з метою отримання модифікованого силікату натрію, на основі якого можливе створення нових гібридних ОНК при взаємодії з ізоціанатами.

Експериментальна частина**1. Матеріали**

Об'єктами дослідження були суміші силікату натрію з водним розчином ϵ -капролактаму за різних співвідношень складових.

Силікат натрію мав силікатний модуль $2,94 \pm 0,50$ ($m_{\text{сн}}$ – силікатний модуль–відношення кількості г/моль SiO_2 до Na_2O), який визначався згідно з ГОСТ 13079. Відсоток вільної води в СН становив 60 ± 3 % мас.

ϵ -Капролактаму (ГОСТ 7850) застосовувався у вигляді насиченого водного розчину (360 г КЛ на 100 г води).

2. Експериментальні методи

Основні результати роботи отримані з використанням інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії), термогравіметрії (ДТА), рН-метрії та віскозиметрії.

ІЧ-спектри вихідних і кінцевих продуктів реакцій знімали на спектрометрі "TENSOR 37" фірми BRUKER в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ за температури 20 ± 1 °С. Зразки готували у вигляді таблеток з КВг.

Термогравіметричні дослідження проводили на приладі DERIVATOGRAPH-Q-1500D системи Paulik-Paulik-Erdei у режимі термоокиснювальної деструкції. Зразки нагрівали у корундовому тиглі зі швидкістю 10 °С/хв. до температури 900 °С в атмосфері повітря з відведенням летких продуктів. Наважка становила 50 мг.

Вимірювання рН середовища проводилось на рН-метрі – мілівольтметр рН-150М зі скляним електродом.

В'язкість (η) розчинів визначали на ротаційному віскозиметрі "Реотест-2" з робочим вузлом циліндр-циліндр ($T=20 \pm 1$ °С) за швидкості зсуву 3 сек^{-1} .

Результати та обговорення

У роботі досліджувались водні розчини силікату натрію з різним вмістом насиченого водного розчину КЛ. Вміст КЛ розраховано в молях по відношенню до NaOH, який знаходиться в СН. Були досліджені суміші розчинів СН і КЛ за таких співвідношень NaOH:КЛ (в молях): $1,00:0,25$; $1,00:0,50$; $1,00:0,75$; $1:1$; $1,00:1,25$; $1,00:1,50$; $1:2$ і $1:3$. Суміші витримували протягом 5 діб з періодичним перемішуванням і визначенням в'язкості і рН середовища. Виявлено, що суміші (СН+КЛ) при співвідношеннях NaOH:КЛ до значення $1,0:0,5$ візуально однорідні. Зі збільшенням співвідношення NaOH:КЛ вище $1,0:0,5$ в'язкість розчинів зростала від $0,13$ до $1,00$ Па·с за температури 25 °С. Суміші зі співвідношенням NaOH:КЛ у межах $(1,0:0,5)\text{--}(1:3)$ утворювали з часом дві фази – рідину і гель. В'язкість гелів значно різнилася від показників в'язкості вихідних компонентів – η розчину КЛ становила $0,04$ Па·с, а гелю суміші (СН+КЛ) за співвідношення NaOH:КЛ = $1,00:0,55$ – 5 Па·с.

Вимірювання рН сумішей СН+КЛ показало, що рН становить $11,56\text{--}11,66$ (рН СН $11,7$; рН водного розчину КЛ – $8,49$). Слід відзначити, що силікатний модуль СН при додаванні розчинів КЛ мав тенденцію до підвищення: $m_{\text{сн}} = 2,94$, за співвідношень

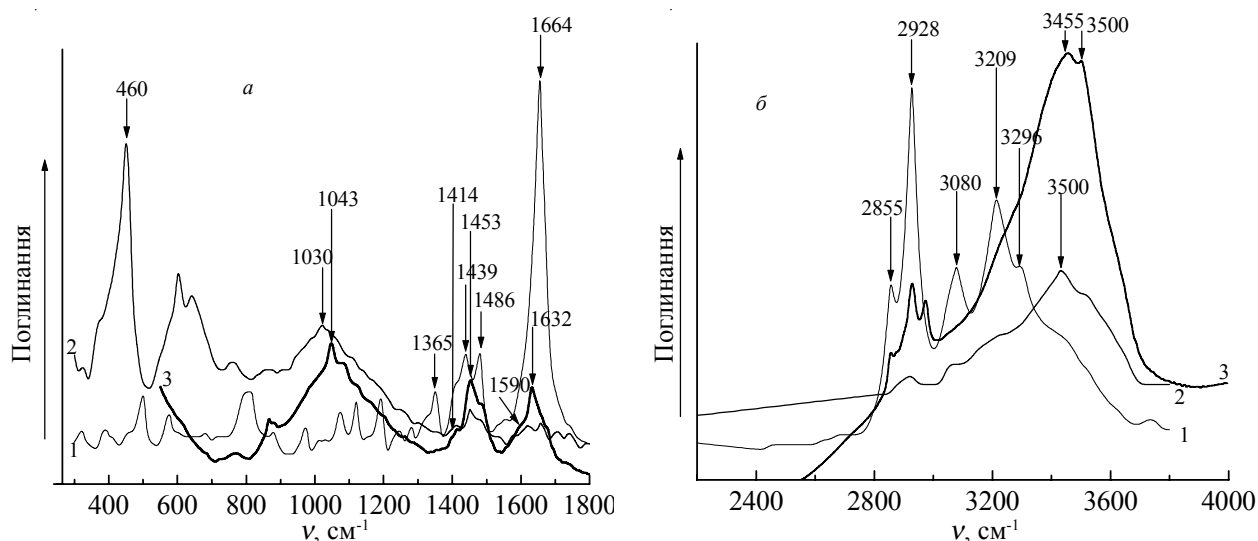


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних сполук та суміші СН+КЛ: КЛ (1); СН (2) і суміші при співвідношенні NaOH:КЛ = 1:0,5 (3)

NaOH:КЛ = 1,0:0,5; 1,0:1,0; 1,0:1,5; 1:3 силікатні модулі – 2,99; 3,11; 3,13 і 3,15 відповідно. Отже, при додаванні КЛ до СН маємо незначне зниження рН середовища і підвищення силікатного модуля.

Кінцеві продукти сумішей КЛ з СН були досліджені методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії. На рис. 1 наведені ІЧ-спектри вихідних сполук – КЛ (спектр 1) і СН (спектр 2). На ІЧ-спектрі КЛ чітко прописуються смуги, які, згідно з літературними даними, можна трактувати таким чином: 3296, 3209 cm^{-1} – валентні коливання NH-груп, 3080 cm^{-1} – коливання CH_2 -груп у циклі, 2928, 2855 cm^{-1} відповідають валентним коливанням CH_2 -груп, 1664 cm^{-1} – валентні коливання C=O груп, а смуги 1486, 1439 і 1417 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням CH_2 -груп, смуги в області 1365–1238 cm^{-1} характеризують валентні коливання C–N-груп [9, 10]. Для СН (спектр 2, рис. 1) найбільш характерні смуги поглинання: область 3500–2500 cm^{-1} відповідає коливанням вільних і зв'язаних OH-груп, інтенсивна широка смуга з піком 1030 cm^{-1} відповідає валентним коливанням силікат-аніонів різної молекулярної маси, смуга 460 cm^{-1} відповідає поглинанню Si–O- зв'язків у полімерному кремнійкисневому ланцюзі [6, 7, 9].

При додаванні до СН водних розчинів КЛ відбувається, в першу чергу, гідроліз КЛ із розкриттям циклу КЛ [11] та утворенням ϵ -амінокапронової кислоти, яка з катіонами Na^+ відразу ж утворює сіль. У результаті цієї реакції в системі силікату натрію порушується рівновага, що призводить до поліконденсації СН. Ці процеси підтверджені методом ІЧ-спектроскопії. На спектрі 3 рис. 1 відсутня смуга поглинання 3080 cm^{-1} , яка відповідає коливанням CH_2 -груп у циклі, що свідчить про гідроліз КЛ. В області 3500–3200 cm^{-1} у порівнянні зі спектром 1, маємо поглинання в області 3500 cm^{-1} , що характеризує валентні коливання OH-груп різного ступеня зв'язаності, пік

3455 cm^{-1} відповідає валентним коливанням NH_2 -груп. Про утворення солі амінокапронової кислоти свідчать смуги поглинання 1632, 1590, 1532, 1453 і 1414 cm^{-1} (спектр 3). Смуги 1632 і 1532 cm^{-1} відповідають асиметричним валентним коливанням йонізованого карбоксилу (COO^-), а 1453 і 1414 cm^{-1} – характеризують симетричні валентні коливання RCOO^- та деформаційні коливання CH_2 -груп [10].

Про поліконденсацію силікату натрію свідчать смуги 1043 cm^{-1} та 460, 436 cm^{-1} (ці смуги не наведені), які відповідають поглинанню зв'язків Si–O–Si [7, 9, 10], а смуга 436 cm^{-1} відповідає поглинанню груп (Si–O–) в полімерному ланцюзі [7, 10]. Ці смуги співпадають зі смугами спектра 2 (СН).

Як було вказано вище, при збільшенні концентрації КЛ по відношенню до СН виявлено, що суміші за співвідношень NaOH:КЛ, рівних 1,00:0,55;

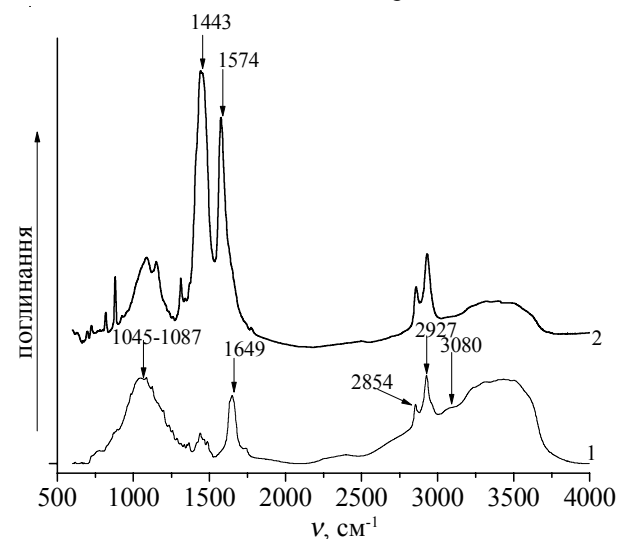


Рис. 2. ІЧ-спектри суміші СН+КЛ за співвідношення NaOH:КЛ = 1:1 – гель (1); рідина над гелем (2)

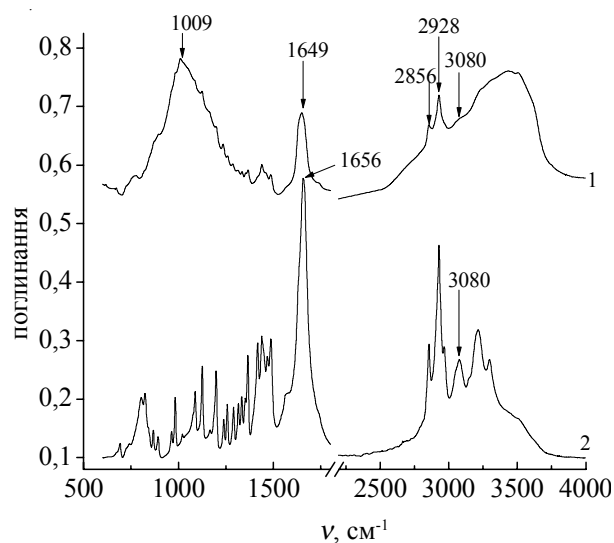


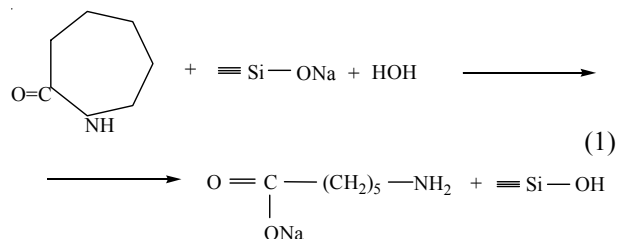
Рис. 3. ІЧ-спектри суміші СН+КЛ за співвідношення $\text{NaOH}:\text{КЛ}=1:1$ – гель промитий на фільтрі водою (1); промивна рідина після промивки гелю (2)

1,00:0,75; 1:1; 1:2 і 1:3 моля з часом розділяються на два прошарки – гель і рідину. Важливо було в'ясувати природу цих прошарків. Після розділення і висушування рідини та гелю були зняті їх ІЧ-спектри, (рис. 2, спектри 1 і 2).

Порівнюючи ці спектри, неважко перекопатися, що вони істотно різняться між собою. Аналізуючи смуги поглинання, можна сказати, що рідина (спектр 2, рис. 2) містить Na -сіль ϵ -амінокапронової кислоти: смуги 1574 та 1443 cm^{-1} відповідають симетричним коливанням COO -груп [10], інші смуги поглинання незначної інтенсивності. Спектр висушеного гелю (спектр 1, рис. 2) має інтенсивну смугу при 1087–1045 cm^{-1} , яку можна віднести до поглинання груп Si-O-Si конденсованого СН [7, 9]. Спектр 1 рис. 2 має також смугу 1649 cm^{-1} і плече при 3080 cm^{-1} та

смуги 2927 і 2854 cm^{-1} , які характерні для КЛ (спектр 1, рис. 1). Для того щоб однозначно зробити віднесення цих смуг, нами було промито гель дистильованою водою і висушено залишок гелю та промивну воду, зняті їхні ІЧ-спектри. На рис. 3 подані спектри промитого гелю (спектр 1) і спектр промивних вод (спектр 2). Спектр 2 аналогічний спектру 1 рис. 1 – КЛ, а спектр 1 аналогічний спектру 1 рис. 2, тобто можна зробити висновок, що гелі сумішей СН+КЛ за співвідношень $\text{NaOH}:\text{КЛ}$ від 1,00:0,55 до 1:3 молей представляють собою конденсовану з СН полі-кремнієву кислоту, на поверхні якої сорбований КЛ [12] – смуги 1649 cm^{-1} – валентні коливання C=O ; 2928, 2856 cm^{-1} – валентні коливання CH_2 груп; плече при 3080 cm^{-1} – коливання CH_2 груп у циклі.

Все вище викладене дає змогу зробити висновок, що за певних співвідношень $\text{NaOH}:\text{КЛ}$ відбуваються реакції гідролізу КЛ з утворенням Na -солі ϵ -амінокапронової кислоти та кремнієвої кислоти (схема реакції):



При гідролізі КЛ утворюється перш за все ϵ -амінокапронова кислота, а вона як більш сильна (в порівнянні з кремнієвою) із солі слабкої кремнієвої кислоти і сильного лугу (NaOH) витісняє кремнієву кислоту. Розчин силікату натрію втрачає катіони Na^+ , які йдуть на утворення Na -солі ϵ -амінокапронової кислоти. Зі збільшенням концентрації КЛ зростає кількість гелю, який випадає. Далі гель (тобто кремнієва кислота) конденсується по гідроксильних групах

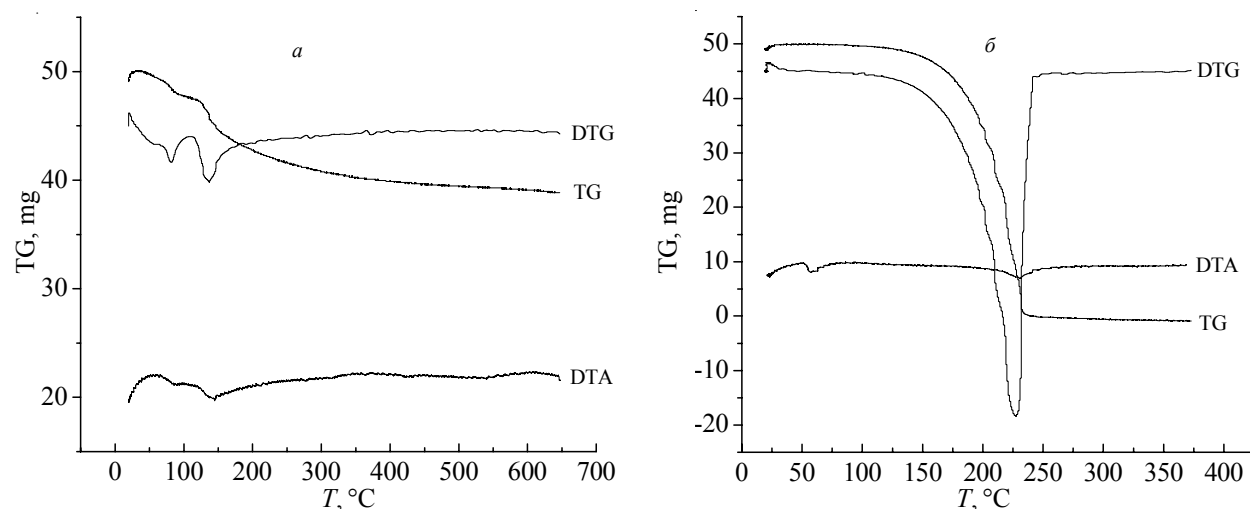


Рис. 4. Термограми вихідних компонентів: СН (а); КЛ (б)

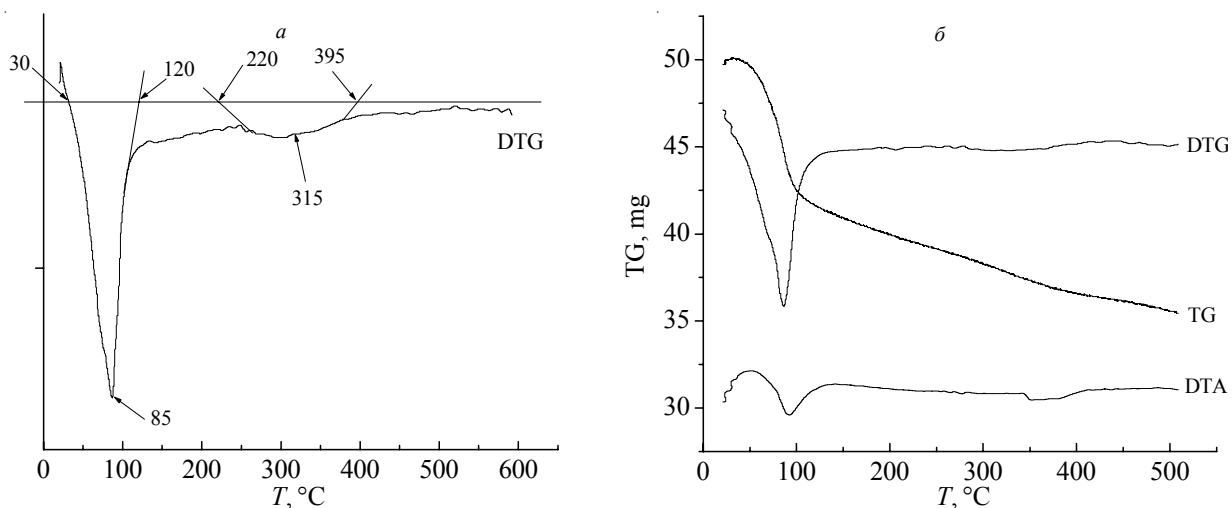
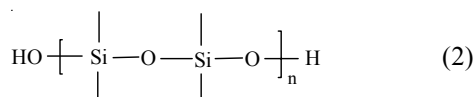


Рис. 5. Термоокиснювальна деструкція суміші (СН+КЛ) за співвідношення NaOH:КЛ = 1:1: криві ДТГ (а); термограми (б)

до полікремніевої кислоти загальної формули:



Слід відзначити, що кремнієва кислота може конденсуватися навіть до тривимірних полімерів [7]. На поверхні полікремніевої кислоти, ймовірно, сорбуються молекули Na-солі амінокапронової кислоти та КЛ, коли у системі надлишок останнього.

Результати ІЧ-спектроскопії підтверджуються і термогравіметричними дослідженнями. Криві ТГ, ДТГ, ДТА для вихідних сполук (КЛ і СН) подані на рис. 4а і б. Аналіз рис. 4а показав, що силікат натрію втрачає різні форми води (вільну і зв'язану) до температури 135 °С [7], при цьому втрата ваги складає 20 %. Зразок КЛ (рис. 4б) має одну температуру розкладу – 225 °С і при цьому втрата ваги становить практично 100 % (крива ТГ). Зразок, у якому співвідношення NaOH:КЛ становив 1:1, має дві температурні стадії розкладу (рис. 5а): перший мінімум на кривій ДТГ і ДТА (рис. 5б) за температури 85 °С характеризує втрату вільної води, а другий – за температури

315–330 °С характеризує термоокиснювальну деструкцію аміних груп КЛ і ε-амінокапронової кислоти, які сорбовані на ланцюзі полікремніевої кислоти, при цьому втрата ваги становить 30 % (рис. 5б) [7, 13].

Отже, при модифікації силікату натрію КЛ за різної кількості органічного компоненту утворюється Na-сіль ε-амінокапронової кислоти, що приводить до поліконденсації СН з утворенням полікремніевої кислоти, на поверхні якої сорбується Na-сіль ε-амінокапронової кислоти і надлишок КЛ. Отже, в результаті такої модифікації в реакційній системі з'являються додаткові реакційноздатні групи щодо ізоціанатів, а саме – NH₂-групи. Одночасно утворюється більше олігомерних кремнійкисневих аніонів, що сприяє швидкому емульгуванню системи на основі СН, КЛ і макродіізоціанату [6].

Всі вказані процеси, які відбуваються при модифікації силікату натрію КЛ, впливають на властивості ОНК, отриманих на основі макродіізоціанату та модифікованого силікату натрію, що буде предметом подальших досліджень.

Література

1. Sanchez C., Boissiere C., Grosso D., Rozes L. // Abstr. World Polym. Congr. MACRO, 2004. – P.46.
2. Sugimoto H., Nakanishi E., Yamauchi K., Daimatsu K., Yasumura T., Inomata K. // Polymer Bulletin. – 2004. – 52. – P. 209–218.
3. De Souza E.F., Bezera C.C., Galambek F. // Polymer. – 1997. – 38, N 26. – P. 6285–6293.
4. Bronstein L.M., Karlinsky R.L., Ritter K., Joo C.G., Stein B., Zwanziger J.W. // J. Mater. Chem. – 2000. – 14. – P.1812–1820.
5. Лебедєв Е.В., Іщенко С.С., Придатко А.Б. // Композиц. полімер. матеріали. – 1999. – 21, № 1. – С. 3–12.
6. Іщенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедєв Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. – 1996. – 38, № 5. – С. 786–791.
7. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
8. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996. – 216 с.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.:Изд-во иностр. л-ры, 1963. – 590 с.

11. Коршак В.В., Фрунзе Т.М. Синтетические гетероцепные полиамиды. – М.: Издательство академии наук СССР, 1962. – 523 с.
12. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезёма. – Киев: Наукова думка, 2007. – 347с.
13. Сметанкина Н.П., Опря В.Я., Омельченко С.И. // Синтез и физико-химия полимеров. – 1976. – Вып. 19. – С. 76–79.

Надійшла до редакції 10 червня 2008 р.

Модификация силиката натрия ϵ -капролактамом

С.С. Ищенко, В.Л. Будзинская, В.Д. Денисенко, Е.В. Лебедев

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

Установлено, что при модификации силиката натрия ϵ -капролактамом происходят следующие процессы: гидролиз ϵ -капролактама с образованием Na-соли ϵ -аминокапроновой кислоты, выделение поликремневой кислоты, на поверхности которой сорбируется Na-соль ϵ -аминокапроновой кислоты и ϵ -капролактама.

Modification of silicate of sodium ϵ -caprolactam

S.S. Ishchenko, V.L. Budzinska, V.D. Denisenko, E.V. Lebedev

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

Is established, that at update of silicate of sodium ϵ -caprolactam there are following processes: the hydrolysis ϵ -caprolactam with formation of Na-salt of ϵ -acidic aminocaproic, separation of polysilicic acid, on a surface by which one is sorbed Na-salt of ϵ -acidic aminocaproic and ϵ -caprolactam.