



УДК 544.725+544.722.21+577.21(УДК 678:541.6:39)

О. О. Бровко, Л. А. Горбач, О. Д. Луцик, Л. М. Сергеева,
академік НАН України **Є. В. Лебедев**

В'язкопружні властивості органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію

Методом динамічного механічного аналізу вивчено в'язкопружну поведінку органо-неорганічних композитів на основі макродізоціанату та силікату натрію з різним співвідношенням компонентів. Встановлено, що на температурних залежностях модуля пружності та коефіцієнта механічних втрат мають місце два релаксаційні переходи. Припускали, що перехід у області температур 150–220 °С пов'язаний з наявністю в структурі уретансечовинної сітки тризоціануратних циклів, утворення яких було підтверджено результатами ІЧ спектроскопії з перетворенням Фур'є.

Широке застосування набули матеріали, до складу яких входить як органічна, так і неорганічна складова. Умовно їх можна поділити на дві великі групи: перша — матеріали, що складаються з полімерної матриці та неорганічного наповнювача, переважно мінерального (скло, тальк, глина, аеросил, кремнеземи, оксиди металів тощо); друга — матеріали, до складу полімерної матриці яких входять фрагменти, що містять неорганічну складову (силоксани, поліедральні олігоселсисквіоксани — ПОССи, іоногенні фрагменти або комплекси металів). Окреме місце посідають матеріали, які отримують комбінацією полімеру із силікатом натрію.

Так, у циклі наукових публікацій академіка Є. В. Лебедева зі співавторами [1–7] було детально вивчено питання, що пов'язані з кінетикою формування вказаних систем [1], досліджено їхні деформаційні й міцнісні [2], теплофізичні [3], сорбційні властивості [4], а також їхню тонку структуру методом рентгенографії [5]. Як показав аналіз літературних даних, роботи по створенню органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію та вивчення їхніх властивостей провадяться давно, однак такі, що присвячені вивченню особливостей їхньої в'язкопружної поведінки, практично відсутні. Досліджуючи в'язкопружні властивості в широкому інтервалі температур з використанням методу динамічного механічного аналізу (ДМА), можна виміряти не тільки значення модулів пружності та втрат, а й по-новому оцінити особливості їхньої хімічної будови та морфології матеріалу в цілому.

Отже, мета нашої роботи полягала в дослідженні в'язкопружної поведінки та фазової морфології синтезованих уретансечовинних органо-неорганічних композитів різного складу.

© О. О. Бровко, Л. А. Горбач, О. Д. Луцик, Л. М. Сергеева, Є. В. Лебедев, 2013

Як складові модельної органо-неорганічної композиції брали макродізоціанат (МДІ) — продукт взаємодії олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 і 2,4-толуїлендізоціанату (ТДІ). Неорганічною складовою слугував силікат Na — рідке скло (РС), структурна формула якого: $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (силікатний модуль за ДОСТ 13 079 становить $n/m = 2,94$, а відсоток вільної води 52%). Вихідну поліуретансечовинну сітку (ПУС), що не містила силікат Na, отримували шляхом змішування МДІ з 5% води. Синтезували зразки з масовим вмістом водного розчину силікату натрію — 10, 30 й 50%. Синтез полімерних композицій проходив із застосуванням каталізатора дибутилдилаурату олова (ДБДЛО). Зразки для досліджень отримували у вигляді плівок, формування яких з метою уникнення впливу вологи повітря проводили між скляними пластинами, заздалегідь обробленими антиадгезивом. Спочатку їх витримували впродовж 12 год при кімнатній температурі, а потім — впродовж 5 год при 80 °С.

В'язкопружну поведінку отриманих зразків вивчали методом ДМА, використовуючи динамічний механічний аналізатор Q800 (TA Instruments, США). Дослідження проводили в інтервалі температур від –100 до +250 °С у режимі розтягання при частоті вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц. Швидкість нагріву становила 2 град/хв. Слід зауважити, що температури переходів, або температуру склування композицій, визначали за положенням максимуму на температурній залежності тангенса кута механічних втрат.

Хімічну будову зразків органо-неорганічних композитів і вихідних інгредієнтів вивчали за допомогою методу ГЧ спектроскопії з фур'є-перетворенням “Tensor 37” (“Bruker”, Німеччина).

Температурні залежності динамічного модуля пружності (E') та тангенса кута механічних втрат ($\text{tg } \delta$) модельних органо-неорганічних композицій з різним вмістом силікату натрію ілюструє рис. 1, з якого видно, що досліджені органо-неорганічні композиції мають складну багаторівневу морфологію, про що свідчить наявність, крім основного (в інтервалі температур від –90 до 20 °С), α -релаксаційного переходу, зумовленого кооперативним рухом олігоетерної складової, властивого поліуретанам, який відповідає переходу системи із склоподібного стану у високоеластичний, кількох додаткових температурних переходів в області температур, вищих за температуру склування. На залежності модуля пружності вони проявляються у вигляді плато, а на залежності коефіцієнта втрат — у вигляді піків. При цьому кількість переходів залежить від вмісту (в %) неорганічної складової: найбільше спостерігаємо для композиції зі співвідношенням органічної та неорганічної складових 90/10, а найменше — для такої зі співвідношенням органічної та неорганічної складових 50/50.

Слід зауважити, що максимум піка на залежності $\text{tg } \delta(t)$, тобто температура склування, для всіх органо-неорганічних композицій порівняно з вихідною уретансечовинною композицією зсувається на кілька градусів в область негативних температур, а його інтенсивність залишається практично сталою незалежно від складу. Такий зсув при дослідженні поліуретановмісних композицій, як правило, пов'язують з поглибленням мікрофазового розширення, зумовленого перерозподілом взаємодій між компонентами системи.

Для всіх композицій на залежності $\text{tg } \delta = f(t)$ в області температур 70–150 °С спостерігаємо також мало інтенсивні, але чіткі максимуми. Для фазовоподілених бінарних полімерних систем наявність такого переходу, як правило, асоціюється з утворенням міжфазових областей. Для досліджуваних систем їхнє походження може бути зумовлене формуванням адсорбованого на поверхні частинок неорганічної фази шару полімеру. При цьому імовірним є також утворення структур, які спостерігали автори роботи [6] та які є інкапсульованими

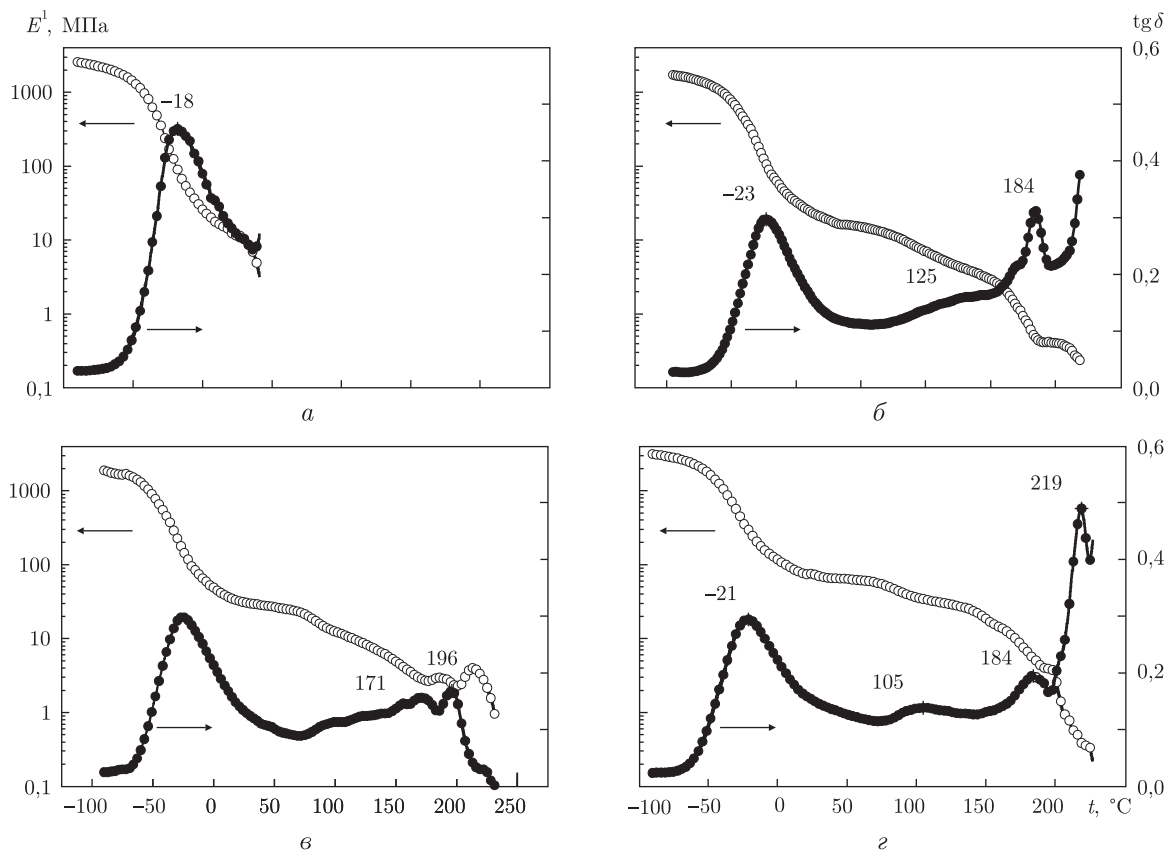


Рис. 1. Температурні залежності модуля пружності й тангенса кута механічних втрат для вихідної ПУС сітки (а) та органо-неорганічних композитів різного складу, %: б – 70/30; в – 90/10; г – 50/50

в полімерну оболонку частинки силікату натрію, так звані core-shell структури, що з'єднані між собою ковалентними або водневими зв'язками.

На наведених залежностях в інтервалі температур від 150 до 250 °С спостерігаємо також високотемпературні переходи. Їхня поява на залежностях виявилася цілком несподіваною та може бути пов'язана із структуруванням як органічної, так і неорганічної складової. Розглянемо цей аспект детальніше.

Як відомо з літературних джерел, при взаємодії ізоціанатів з РС найімовірнішими є реакції уретаноутворення та сечовиноутворення [7, 9]. Проте за певних умов імовірно є також реакція циклотримеризації діізоціанату [8–10]. Наприклад, у присутності каталізатора тримеризації форполімери з кінцевими NCO-групами утворюють тривимірну сітку, вузлами якої є ізоціануратні цикли [9, 11].

Відомо, що для отримання ізоціануратовмісних полімерів як слабкі каталізатори циклотримеризації ізоціанатів використовують карбоксилати лужних металів, які стають більш ефективними при підвищенні температури. Для підвищення їхньої ефективності їх також застосовують у комбінації з іншими каталізаторами циклотримеризації [8–10]. Також відомо, що наявність у структурі полімерної сітки ізоціануратних циклів спричинює появу на температурних залежностях в'язкопружних характеристик, зокрема на залежності тангенса кута механічних втрат, пов'язаних з ними високотемпературних релаксаційних переходів [12, 13]. Залежно від міжвузлового фрагмента сітки температура переходу

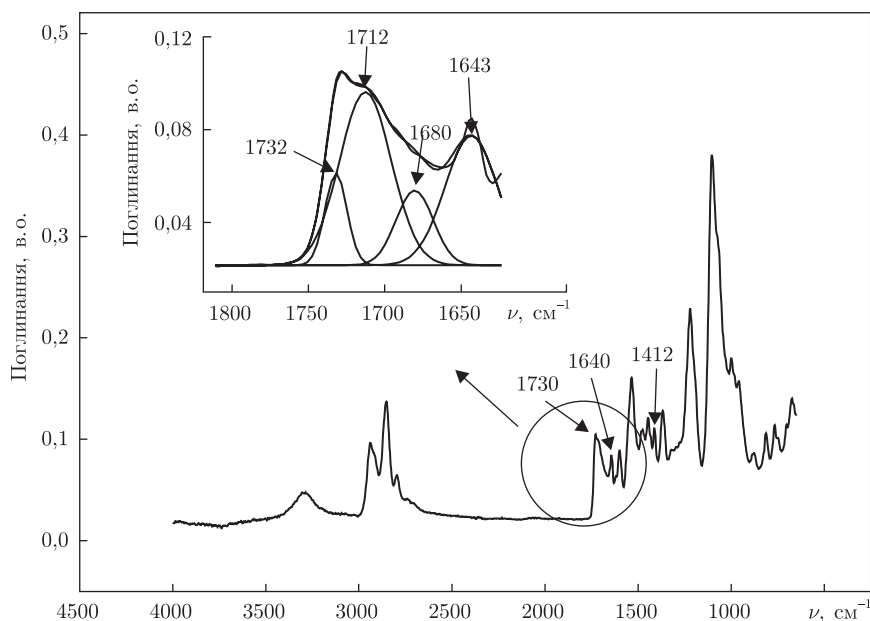


Рис. 2. ІЧ-спектр зразка із співвідношенням органічної та неорганічної складової 90/10, %. Вставка. Спектр в області від 1600 до 1850 cm^{-1} після розкладання методом Гауса

або температура склування ізоціануратних вузлових фрагментів може коливатися від 100 до 130 $^{\circ}\text{C}$.

Отже, спираючись на ці факти, можна припустити, що досліджувані системи, які формувалися у присутності каталізатора ДБДЛО і які разом з карбоксилатом натрію (останній може утворюватися внаслідок взаємодії гідроксиду натрію з вугільною кислотою — продуктом взаємодії оксиду вуглецю і води), здатні працювати як селективна каталітична система та сприяти частковій тримеризації ізоціанатних груп навіть при кімнатній температурі, утворюючи тривимірні просторові структури.

Перевірку зробленого припущення, а саме, підтвердження наявності у структурі ізоціануратних циклів, було проведено за допомогою методу ІЧ спектроскопії з фур'є-перетворенням. Характеристичні смуги, за якими проводили ідентифікацію ізоціануратних кілець, розташовані в області 1710 й 1410 cm^{-1} [11, 14].

На ІЧ-спектрі зразка із співвідношенням органічної та неорганічної складової 90/10 (%), наведеного на рис. 2, характеристичні смуги коливань ізоціануратних циклів збігаються зі смугами коливань, характерними для карбонільних груп і проявляються в області 1650–1800 cm^{-1} складним контуром. При розділенні піків методом Гауса (див. вставку на рис. 2) виділені піки при 1712 cm^{-1} та одиничний пік в області 1410 cm^{-1} однозначно вказують на наявність у полімері ізоціануратного циклу [10, 14, 15]. Поява в системі смуги поглинання триізоціануратних циклів при 1712 cm^{-1} між смугами поглинання уретанових (1730 cm^{-1}) та сечовинних (1640 cm^{-1}) груп приводить до накладання цих смуг та утворення складного контуру [14, 15]. Водночас відсутність смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ уретидинового кільця в області 1790 cm^{-1} підтверджує відсутність димерів діізоціанатів [8].

Таким чином, згідно з отриманими результатами можна зробити висновок, що у процесі формування органо-неорганічних композицій на основі макродіізоціанату та силікату натрію:

по-перше, в органічній складовій за умов помірних температур (до 80 °С), але при наявності каталізатора, який разом зі сполуками, що супроводжують формування системи в цілому (наприклад, карбоксилатом натрію) та можуть складати селективні каталітичні системи, утворюються складні топологічні сітчасті структури, зокрема фрагменти ізоціануратної сітки, що зумовлює поділ органічної складової на фази — на це вказує поява високотемпературного релаксаційного переходу;

по-друге, фазова морфологія отриманих композитів, яка властива двофазовим системам, і формування в них значних за обсягом міжфазових областей (про що свідчить наявність релаксаційних переходів у температурному інтервалі від 70 до 150 °С), імовірно, зумовлені не тільки структурно-топологічними особливостями органічної складової, а й присутністю неорганічної фази та міжфазовою взаємодією між органічною та неорганічною фазами.

1. Давиденко В. В., Будзинская В. Л., Сировець А. П. и др. Реокинетика отверждения полимерных органо-неорганических композиций, содержащих алюмофосфаты // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 63–68.
2. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В. та ін. Механічні властивості органо-неорганічних полімерних систем на основі уретанових олігомерів // Там само. – 2009. – **31**, № 1. – С. 51–57.
3. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В., Іщенко С. С. Термомеханічні та електричні властивості гібридних органо-неорганічних полімерних систем на основі ізоціанатовмісних олігомерів // Там само. – 2007. – **29**, № 2. – С. 100–105.
4. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В. та ін. Сорбційні властивості гібридних органо-неорганічних систем на основі уретанових олігомерів і силікату натрію // Там само. – 2008. – **30**, № 1. – С. 37–42.
5. Лебедев Є. В., Гомза Ю. П., Іщенко С. С. та ін. Структура органо-неорганічних композитів на основі неорганічних олігомерів і ізоціанатів // Там само. – 2006. – **28**, № 1. – С. 11–16.
6. Castelvetro V., Ciardelli F., De Vita C. Hybrid Nanocomposite Films from Mono – and Multi-functional POSS Copolyacrylates in Miniemulsion // Macromol. Rapid Com. – 2006. – **27**, No 8. – P. 619–625.
7. Іщенко С. С., Придатко А. Б., Новикова Т. И., Лебедев Е. В. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов // Высокомолек. соединения. – 1996. – **38А**, № 5. – С. 786–791.
8. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтелис С. Г. Полимеризация изоцианатов // Успехи химии. – 1972. – **41**, вып. 9. – С. 1672–1695.
9. Saunders J. H., Frisch K. C. Polyurethanes: Chemistry and Technology. Chemistry. – New York: Interscien. Publ., 1962. – 368 p.
10. Житинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканов О. Г. Кинетика и механизм каталитической циклотримеризации и полициклотримеризации изоцианатов // Успехи химии. – 1985. – **54**, вып. 11. – С. 1866–1898.
11. Жижарева Н. А., Григорьева С. В., Бажирова И. Н. и др. Спектральный метод идентификации и количественной оценки изоциануратных циклов в полиуретанах // Высокомолек. соединения. – 1990. – **32 Б**, № 4. – С. 288–292.
12. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. – Москва: Науч. мир, 1999. – 544 с.
13. Аскадский А. А., Сузов Г. В., Панкратов В. А. и др. Механические свойства разномодульных полимерных стекол // Высокомолек. соединения. – 1990. – **32 А**, № 7. – С. 1517–1534.
14. Преч Є., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – Москва: Мир, БИНОМ, 2006. – 436 с.
15. Semsarzadeh, M. A., Navarchian A. H. Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly(urethane-isocyanurate) // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – **90**. – P. 963–972.

А. А. Бровко, Л. А. Горбач, Е. Д. Луцки, Л. М. Сергеева,
академик НАН Украины **Е. В. Лебедев**

Вязкоупругие свойства органо-неорганических композитов на основе силиката натрия

Методом динамического механического анализа изучено вязкоупругое поведение органо-неорганических композитов на основе макродиизоцианата и силиката натрия с разным соотношением компонентов. Установлено, что на температурных зависимостях модуля упругости и коэффициента механических потерь имеют место два релаксационных перехода. Предполагали, что переход в области температур 150–220 °С связан с наличием в структуре уретанмочевинной сетки триизоциануратных циклов, образование которых было подтверждено результатами ИК спектроскопии с преобразованием Фурье.

O. O. Brovko, L. A. Gorbach, O. D. Lutsyk, L. M. Sergeeva,
Academician of the NAS of Ukraine **E. V. Lebedev**

Viscoelastic properties of organic-inorganic composites based on sodium silicate

The viscoelastic behavior of organic-inorganic composites synthesized from diisocyanate oligomer and sodium silicate (water glass) under variation of their ratio is studied by dynamical mechanical analysis. Two relaxation transitions are found to take place on the temperature curves of the elasticity modulus and the loss tangent. The transition in the temperature range 150–220 °C is assumed to be related to triisocyanurate cycles formation in curing the urethane-urea network. FTIR-spectroscopy data confirmed the assumption being done.