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

# Синтез і дослідження особливостей фазової морфології одночасних органо-неорганічних ВПС на основі макродіізоціанату, метакрилатів та водного розчину силікату натрію

## О.О. Бровко, Л.А. Горбач, О.Д. Луцик, Л.М. Сергеєва

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

> Досліджено фізико-механічні, в'язко-пружні властивості та особливості фазової морфології одночасних органо-неорганічних (OH) поліуретансечовино-поліметакрилатних ВПС. Еластичним компонентом слугувала поліуретансечовинна сітка, що формували за температури 80 °C на основі макродіїзоціанату та водного розчину силікату натрію (неорганічна складова ВПС). Метакрилатну сітку отримували з суміші олігокарбонатметакрилату і бутилметакрилату радикальною полімеризацією при ініціюванні УФ-опроміненням. Її вміст у системі становив 10, 20, 30, 40 і 50 % відповідно. Показано, що одночасне утворення тривимірних фрагментів метакрилатної сітки, неорганічної сітки, яка містить силіцій, органічної поліуретансечовинної сітки, вузли якої містять фрагменти триізоціануратних циклів, формують складну багатофазову або багаторівневу морфологію. При цьому, морфологія деяких з одночасних OH BПС характерна для систем зі значною об'ємною часткою міжфазових перехідних шарів, здатних утворювати неперервні міжфазові області. Кожна з досліджених OH BПС відрізняється рівнем міжфазового розділення ВПС, який має певну ієрархію.

Ключові слова: одночасні органо- неорганічні ВПС, силікат натрію, в'язкопружні властивості, фазова морфологія.

#### Вступ.

Ідея створення наноструктурованих органо-неорганічних силіційвмісних композитів на основі ВПС грунтувалася на раніше отриманих у циклі робіт результатах вивчення фізико-механічних властивостей органонеорганічних (ОН) полімерних систем на основі уретанових олігомерів [1-7]. При цьому також брали до уваги той факт, що фазовоподілені ВПС можуть мати морфологію, яка характеризується значною за об'ємом міжфазовою (перехідною) областю. Композити з такою морфологією в перспективі можна було б використовувати як основу для молекулярно-імпринтованих полімерів [8-10]. Використовуючи як вихідні компоненти ВПС різномодульні полімери, можна отримувати матеріали з покращеними фізико-механічними властивостями [11-14]. Наприклад, можна отримати водночас ударостійкий і достатньо жорсткий (із жорстким структурним каркасом) матеріал.

Слід зауважити, що попри чималу кількість публікацій, присвячених синтезу та вивченню структури і властивостей уретанових ОН полімерних систем, до складу яких входить силікат натрію [15–18], роботи по створенню на його основі саме ОН ВПС і вивченню особливостей їхньої морфології та властивостей, зокрема в'язкопружних, практично відсутні. Отже, виходячи з вищезазначеного, метою роботи було синтезувати одночасні поліуретансечовино-поліметакрилатні ОН ВПС різного складу і дослідити їхню в'язкопружну поведінку та фазову морфологію.

#### Матеріали та методи.

При синтезі ОН ВПС, спираючись на раніше отримані результати [5, 6], як еластичний компонент використовували поліуретансечовинну сітку – продукт взаємодії макродіїзоціанату (МДІ) та водного розчину силікату натрію (СН) (неорганічна складова ВПС). Вихідними компонентами метакрилатної сітки (МС) були олігокарбонатметакрилат (ОКМ-2) і бутилметакрилат (БМА). При виборі компонентів враховували також відмінність температур склування компонентів і густини зшивання вихідних сіток.

Всі органічні компоненти системи, які в подальшому використовували для синтезу, було придбано у Sigma-Aldrich (Alsi, Київ).

Уретановий форполімер – МДІ (вміст NCO - 6,2 %) отримували на основі олігоокситетраметиленгліколю MM 1000, попередньо висушеного за T = 80 °C, і 2,4-толуїлендіїзоціанату.

Вихідний водний розчин CH відповідав структурній формулі *m*Na<sub>2</sub>O·*n*SiO<sub>2</sub>·*x*H<sub>2</sub>O, мав силікатний модуль



*n/m*=2,94 відповідно до ДОСТу 13079, відсоток вільної води становив 52 % та pH=11,37.

Структурні формули вихідних компонентів для синтезу одночасних ОН ВПС наведено в таблиці.

Синтез вихідних сіток та одночасних ОН ВПС.

Синтез поліуретансечовинної сітки проводили, змішуючи МДІ та неорганічну складову. Співвідношення МДІ:СН при отриманні поліуретансечовини (ПУС) становило 90:10. Отримання ПУС проводили із застосуванням каталізатора – дибутилдилаурату олова (ДБДЛО) [19].

При синтезі вихідної МС з метою знизити її крихкість і водночас зберегти її основні в'язкопружні характеристики до ОКМ-2 додавали БМА. При цьому брали раніше визначене оптимальне співвідношення ОКМ-2: БМА = 84:16. Як фотоініціатор радикальної полімеризації метакрилатів використовували 2,2-диметокси-2фенілацетофенон – кеталь ( $\lambda$ =330–340 нм<sup>-1</sup>), який брали в кількості 0,5 % ваг. від загальної маси реакційної суміші.

Синтез ОН ВПС проводили у такій послідовності: до МДІ, водного розчину СН і суміші метакрилатів додавали каталізатор та ініціатор, перемішували впродовж 5 хв. і заливали у форму, що складалась із двох скляних пластин, заздалегідь оброблених антиадгезивом; спочатку проводили радикальну полімеризацію суміші метакрилатів, опромінюючи композицію за допомогою люмінесцентної лампи (Philips TL 2001 8W×4) протягом 20 хв. з кожного боку форми; потім, для формування ПУС проводили термоотвердіння зразка за T=80 °С впродовж 2 год. Товщина зразків становила 300–450 мкм, що визначалася товщиною тефлонових спейсерів, які розміщували між двома скляними пластинами.

За такою методикою було отримано одночасні ОН ВПС, що мали такий склад вихідних сумішей (% мас.): ПУС:МС=90:10, ПУС:МС=80:20, ПУС:МС=70:30, ПУС:МС=60:40 і ПУС:МС=50:50.

Динамічний механічний аналіз (ДМА).

В'язкопружні властивості синтезованих ОН ВПС досліджували на динамічному механічному аналізаторі ТА Instruments Q800 в інтервалі температур від



Рис. 1. Залежності  $tg\delta(T)$  ОКМ-2 (1), вихідної МС (2) та ПУС сіток (3)

-100 до +250 °C зі швидкістю нагрівання 2 гр/хв. на частоті 10 Гц у режимі розтягування. Температуру склування композицій визначали за положенням максимуму на температурній залежності модуля втрат.

Фізико-механічні характеристики.

Вимірювання міцності при розтязі отриманих зразків проводили на розривній машині Р-50, за швидкості активного затискача 10 мм/хв.

Густину зразків вимірювали за методом гідростатичного зважування [20].

#### Результати дослідження та їх обговорення.

Якісний аналіз фазової морфології зразків синтезованих ОН ВПС проводили використовуючи метод динамічного механічного аналізу (ДМА), добре відомий та широко застосовуваний при дослідженні композиційних матеріалів, зокрема і ВПС [21]. Вивчали зразки у вигляді полімерних плівок завтовшки 300–450 мкм.

Дослідження в'язкопружних властивостей проводили у широкому інтервалі температур, що дало змогу оцінити особливості хімічної будови та морфології матеріалу в цілому. На рис. 1 наведено температурні залежності tg $\delta(T)$  вихідних складових системи: OKM-2 (крива 1), МС на основі суміші ОКМ-2 і БМА (крива 2), ПУС на основі МДІ та СН (крива 3). Видно, що введення БМА до складу МС дещо підвищує структурованість (однорідність) сітки: звужується інтервал температур, в якому відбувається α-релаксаційний перехід, зростає коефіцієнт механічних втрат, при цьому на один градус підвищується її температура склування. Низькотемпературний релаксаційний перехід (рис. 1, крива 3) з максимумом -26 °С відповідає температурі склування поліуретанової складової в ПУС, а саме етеровому компоненту сітки.

Для неорганічної сітки, фрагменти якої утворюються при формуванні ПУС, перехід не має чіткого максимуму, а проявляється у вигляді плечоподібного підвищення механічних втрат в інтервалі від 80 до 150 °С, з



Рис. 2. Температурні залежності модуля пружності та модуля втрат для вихідних МС (1) і ПУС сіток (2) та одночасних ОН ВПС різного складу

подальшим розщепленням у високотемпературній області в інтервалі температур 150–250 °С на два максимуми 171 і 196 °С. Поява на переході нечіткого максимуму та подальше його розщеплення у високотемпературній області на два може свідчити про утворення силіційвмісних і триізоціануратних фрагментів відповідно в процесі отримання ПУС сітки. Така сітка, з погляду морфології, достатньо складна фазоворозділена система. Низькотемпературну фазу представляють гнучкі олігоестерові (олігоетерові) ланцюги, а другу, високотемпературну фазу – силікат натрію та жорсткі триізоціануратні фрагменти, що утворюються на межі поділу з останнім, формуючи «core-shell» структури [5, 19, 22].

Зауважимо також, що температурна область *α*-релаксації МС співпадає з областю релаксаційних процесів, що перебігають у міжфазових шарах і на межі поділу органічної та неорганічної фази. Така суперпозиція може забезпечити при синтезі ОН ВПС формування значної за обсягом міжфазової області.

Про утворення складної багатофазової або багаторівневої морфології, що формується при синтезі одночасних ОН ВПС, свідчить характер наведених на рис. 2 і 3 залежностей динамічного модуля пружності (*E*'), модуля втрат (Е") та тангенса кута механічних втрат (tgδ) з декількома температурними переходами як в мінусовій так і в плюсовій області температур: залежності модуля пружності проявляються у вигляді декількох плато, а залежності коефіцієнта втрат – у вигляді декількох піків. Про це (рис. 3) свідчить наявність, крім основного, низькотемпературного в інтервалі температур від -90 до +20 °C *α*-релаксаційного переходу, зумовленого кооперативним рухом олігоетерної складової, притаманного поліуретанам, та який відповідає переходу системи зі склоподібного стану у високоеластичний, кількох додаткових температурних переходів в області температур, вищих за температуру склування. При цьому кількість переходів залежить від вмісту СН і метакрилатної складової. Тобто, характер залежностей, наведених на рис. 2 і 3, свідчить про формування в ОН ВПС двофазової морфології. При цьому, можна стверджувати, що морфологія деяких з них характерна для систем зі значною об'ємною часткою міжфазових перехідних шарів, здатних утворювати неперервні міжфазові області. Кожна з досліджених ОН ВПС, про що свідчить якісний аналіз фазової морфології, відрізняється рівнем міжфазового розділення ВПС, яке має певну ієрархію.



Рис. 3. Залежності  $tg\delta(T)$  для вихідних MC (1) і ПУС сіток (2) та одночасних ОН ВПС різного складу

3 рис. 3 видно, що максимум піка на залежності tg $\delta$ (Т), а саме температура склування, для всіх ОН ВПС порівняно з вихідною ПУС зі збільшенням вмісту МС зсувається на декілька градусів в область плюсових температур. Так, для вихідної ПУС вона відповідає -26 °С, тоді як за максимального вмісту (50 % мас.) МС в ОН ВПС дорівнює -16°С з самою низькою інтенсивністю. Такий зсув при дослідженні поліуретановмісних композицій в багатьох випадках пов'язують з поглибленням мікрофазового розшарування, зумовленого перерозподілом взаємодій між компонентами системи. Тобто, як видно з рис. 3, на залежностях tg $\delta(T)$  маємо чітко виражений максимум температурного переходу, який свідчить про релаксаційні процеси, що перебігають у міжфазовій області, утвореній перехідними шарами ПУС сітки та МС.

Слід зазначити, що для одночасних ОН ВПС фазовий поділ, зумовлений термодинамічною несумісністю компонентів ВПС – ПУС сітки та МС, відбувається водночас з мікрофазовим поділом ПУС сітки. Разом з тим, МС може мати також певну термодинамічну спорідненість зі структурними фрагментами або елементами ПУС сітки, які зумовлюють високотемпературний релаксаційний перехід та утворюють у ній перехідні шари. Це припущення спирається на той факт, що хоча температурний інтервал α-релаксаційного переходу MC (45-165 °C), практично, співпадає з таким, в якому відбуваються релаксаційні процеси, що перебігають у міжфазовій області ПУС сітки (75-184 °С), внаслідок того, що різниця температур максимумів tg $\delta$ для вихідних компонентів  $\Delta T_{ck}$  становить 40 °C, на температурній залежності tg $\delta(T)$  слід було б очікувати появи в зазначеному інтервалі температур ознак (двох піків або додаткового плеча) двох релаксаційних переходів. Натомість маємо один чіткий релаксаційний пік (рис. 3). Спираючись на припущення, що площа під максимумами на залежності  $tg\delta(T)$  пропорційна об'ємній частці



Рис. 4. Залежність густини зразків ПУС сітки від вмісту МС в одночасних ОН ВПС, отриманих на основі ПУС і СН

кінетичних структурних елементів, що відповідають за цей релаксаційний перехід, проведено в першому наближенні обчислення об'ємної частки міжфазової області в ОН ВПС. Для систем зі співвідношенням ПVC:MC=90:10, ПVC:MC=70:30 і ПVC:MC=50:50 ці значення становили 52,8; 56,0 і 58,5 % відповідно. Як бачимо, відстежується очевидна кореляція об'ємної частки міжфазових областей із вмістом метакрилатної складової.

Про структурні зміни, що відбуваються при отриманні одночасних ОН ВПС, свідчить наведена залежність густини зразків від вмісту МС у всьому інтервалі концентрацій (рис. 4), яка вища за адитивні значення та не має явно вираженого максимуму. Це може свідчити про формування енергетично більш сильної сітки міжфазних внутрішніх зв'язків за рахунок утво-



Рис. 5. Залежність міцності при розтягуванні (*a*) та відносного подовження при розриві (*б*) від вмісту МС в одночасних ОН ВПС

рення тривимірної метакрилатної сітки, що, в свою чергу, веде до ущільнення упаковки макромолекул у всьому концентраційному діапазоні [3, 4].

Фазово-структурні перетворення при зміні концентрації МС відбиваються також на механічних властивостях ОН ВПС. На рис. 5 наведено залежності міцності при розтягуванні (рис.5а) та відносного подовження при розриві (рис.5б), що мають немонотонний характер. Мінімальні значення міцності при розтягуванні зафіксовано при вмісті МС 10%, а максимальні – при 30% МС. Враховуючи зазначене вище, можна припустити, що зростання міцності зі збільшенням вмісту МС є наслідком формування за рахунок взаємопроникнення в ході синтезу ланцюгів сіток ПУС і МС системи, що характеризується більш високим значенням ефективної густини зшивання [3,4,12].

Що до впливу вмісту MC в одночасних ОН ВПС на значення відносного подовження (рис.5б), то слід зазначити, що його максимальні значення 400% спостерігали для чистого ПУС і композита, що містить 30 % MC.

Отже, було синтезовано одночасні сіліційвмісні

## Література

1. *Kickelbick G*. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on nanoscale// Prog.Polym.Sci. - 2003. - 28. - P. 83-114.

2. *Pagliaro M*. Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications. Published by The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road // Cambridge CB4 0WF, UK. - 2009. - 192 p.

3. *Sperling L.H.* Interpenetrating polymer networks and related materials. – New-York, London: Plenum Press, 1981. – 260 p.

4. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. – Киев: Наук. думка, 1979. – 160 с. 5. Бровко О.О., Горбач Л.А., Луцик О.Д., Сергесва Л.М., Лебедсв С.В. В'язкопружні властивості органонеорганічних композитів на основі силікату натрію // Доп. НАН України. – 2013. – № 3. – С. 112–117.

6. Бровко О.О., Горбач Л.А., Луцик О.Д., Сергеєва Л.М.,Лебедсв С.В. Особливості формування та властивості органо - неорганічних систем на основі силікату натрію // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 4. – С. 371-375.

7. *Горбач Л.А.* Про деякі особливості формування органо-неорганічних систем, які містять кремній // Полімер. журн. – 2014. - **36**, №1. - С. 47-52.

8. *Wulff G.* Macroporous thermosets by chemically induced phase separation // Angew. Chem. Int. Ed. Engl.–1995.–34.–P.1812–1832.

9. Sellergren B. Molecular imprinting by noncovalent interactions. Enantioselectivity and binding capacity of polymers prepared under conditions favoring the

поліуретансечовинно-поліметакрилатні ОН ВПС різного складу. Досліджено їхні густину, фізико-механічні, в'язкопружні властивості та особливості фазової морфології. Одночасне утворення тривимірних фрагментів метакрилатної сітки, неорганічної сітки, що містить силіцій, органічної поліуретансечовинної сітки, вузли якої містять фрагменти триізоціануратних циклів [11, 12] формують складну багатофазову або багаторівневу морфологію. При цьому, можна стверджувати, що морфологія деяких з одночасних ОН ВПС, характерна для систем зі значною об'ємною часткою міжфазових перехідних шарів, здатних утворювати неперервні міжфазові області. Кожна з досліджених ОН ВПС, як випливає з якісного аналізу фазової морфології, відрізняється рівнем міжфазового розділення ВПС, яке має певну ієрархію. Тобто, системи складні, їм притаманні структурно-топологічні особливості не тільки органічної, а й неорганічної складової, що взаємодіють на міжфазовому рівні. Композити з такою морфологією в перспективі можна використовувати як основу для молекулярно-імпринтованих полімерів.

formation of template complexes // Makromol. Chem. – 1989. – 190. – P. 2703–2711.

10. Сергесва Т.А., Сергесва Л.М., Бровко О.О. Молекулярно-імпринтовані полімери для створення новітніх аналітичних методів. Молекулярноімпринтовані полімерні мембрани // Полімер. журн. – 2009. – **31**, № 3. – С. 199-206.

11. Сергеева Л.М., Горбач Л.А. // Успехи химии. – 1996. – **65**, № 4. – С. 367–376.

12. Сергесва Л.М., Горбач Л.А., Бровко О.О., Земляк С.М. // Доп. НАН України. – 1998. – № 1. – С. 179– 182.

13. Бровко О.О., Сергесва Т.А., Гончарова Л. А., Штомпель В.І., Кочетов О.О., Сергесва Л.М., Сльська Г.В. Мікрофазова структура і властивості полімерних мембран на основі напів-взаємопроникних полімерних сіток // Укр. хім. журн. – 2006. – **72**, № 7. – С. 42-47.

14. Гончарова Л.А., Бровко О.О., Штомпель В.І., Сергесва Т.А., Карабанова Л.В., Сергесва Л.М., Кочетов О.О., Святина А.В. Мікропористі плівки на основі поліуретан-поліуретанакрилатних напіввзаємопроникних полімерних сіток// Полімер. журн. – 2007. – **29**, № 4. – С. 271-280.

15. Мамуня С.П., Юрженко М.В., Лебедєв С.В., Давиденко В.В., G. Boiteux, G. Seytre. Механічні властивості органо-неорганічних полімерних систем на основі уретанових олігомерів // Полімер. журн. – 2009. – **31**, № 1. – С. 51–57.

16. Мамуня С.П., Юрженко М.В., Лебедєв С.В., Іщенко С.С. Термомеханічні та електричні властивості гібридних органо-неорганічних полімерних систем на основі ізоціанатовмісних олігомерів // Полімер. журн. – 2007. – **29**, № 2. – С. 100–105.

17. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Іщенко С.С., Паращенко І.М. Сорбційні властивості гібридних органо-неорганічних систем на основі уретанових олігомерів і силікату натрію // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 1. – С. 37–42.

18. Лебедсв Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С., Несін С.Д., Будзінська В.Л. Структура органо-неорганічних композитів на основі неорганічних олігомерів і ізоціанатів // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 11– 16.

19. Saunders and Frisch. Polyurethanes: Chemistry and

Technology.- New York, 1962. -470 p.

20. *Бюист Дж.М.* Композиционные материалы на основе полиуретанов. / Пер. с англ. под ред. Ф.А. Шутова – Москва: Химия, 1982.- 240 с.

21. Торопцева А.И., Белгородская В.М., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 417 с.

22. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. – 312 с.

23. *Arafa I., Fares M., Barham A.* Sol-gel preparation and properties of interpenetrating, encapsulating and blend silica-based urea-formaldehyde hybrid composite materials // Europ. Polymer J. - 2004. - 40. - P. 1477-1487.

Надійшла до редакції 2 жовтня 2014 р.

## Синтез и исследования фазовой морфологии одновременных органонеорганических ВПС на основе диизоцианата, метакрилатов и водного раствора силиката натрия

## А.А. Бровко, Л.А. Горбач, Е.Д. Луцик, Л.М. Сергеева

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

Исследованы физико-механические, вязко-упругие свойства и особенности фазовой морфологии одновременных органо-неорганических (OH) полиуретанмочевино-полиметакрилатных ВПС. Эластичным компонентом служила полиуретанмочевинная сетка, сформированная при температуре 80 °C на основе макродиизоцианата (МДИ) и водного раствора силиката натрия (CH) (неорганическая составляющая ВПС). Метакрилатную сетку (MC) получали из смеси олигокарбонатметакрилата (OKM-2) и бутилметакрилата (БМА) радикальной полимеризацией при УФ-инициировании. Ее вклад в системе составлял 10, 20, 30, 40 и 50 % соответственно. Показано, что одновременное образование трехмерных фрагментов метакрилатной сетки, неорганической сетки, которая содержит кремний, органической полиуретанмочевинной сетки, в узлы которой входят фрагменты триизоциануратных циклов, формируют сложную многофазную или многоуровневую морфологию. При этом, морфология одновременных OH BПС характерна для систем со значительной объемной частью межфазных переходных слоев, способных образовывать непрерывные межфазные области. Каждая из исследованных OH BПС отличается уровнем межфазного разделения ВПС, который имеет определенную иерархию.

**Ключевые слова:** одновременные органо-неорганические ВПС, силикат натрия, вязко-упругие свойства, фазовая морфология.

# Synthesis and phase morphology investigation of simultaneous organicinorganic IPNs based on diisocyanate, dimethacrylate, and water solution of sodium silicate

### O.O. Brovko, L.A. Gorbach, O.D. Lutsyk, L.M. Sergeeva

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Physical-mechanic properties, viscoelastic behavior, and phase morphology of polyurethaneureapolymethacrylate based OI IPNs were studied. Elastic inorganic component of IPNs was synthesized from macrodiisocyanate and water solution of sodium silicate (water glass) under high temperature equaled 80 °C. Methacrylic network consisting of bland of oligocarbonmethacrylate and butylmethacrylate was formed by UV-initiated radical polymerization. The ration of OI IPN components was 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 ma 50/50 % appropriately. Simultaneous structuring the threedimensional fragments methacrylate network, silicium-containing inorganic network, and polyurethane-urea one with thriisocyanurate cross-linking junctions was demonstrate to results in the formation of complex multiphase and multilevel morphology. In addition, the morphology of some simultaneous OI IPNs was characterized by considerable volume fraction of interface transition layers that were capable to form continuous interphase region. Each of OI IPN investigated had different level of phase separation.

Key words: simultaneous organic-inorganic IPNs, sodium silicate, viscoelastic behavior, phase morphology.