

УДК 541.64:546.31

Про деякі особливості формування органо-неорганічних систем, які містять кремній

Л.А. Горбач

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

Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням досліджено особливості структуроутворення неорганічної складової в процесі формування органо-неорганічних (ОН) систем, отриманих при взаємодії макродіізоціанату (МДІ) на основі 2,4-толуїлендіізоціанату та олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 з водним розчином силікату натрію. Використовуючи отримані дані при розділенні за методом Гауса характеристичних смуг поглинання в області 850–1200 cm^{-1} ОН систем показано, що в структурі вихідної неорганічної складової, рідкому склі (РС), наявна велика кількість як мономерних іонів SiO_4^{4-} (Q^0), так і зв'язаних між собою кисневими містками тетраедрів Q^1 – Q^4 . При формуванні ОН систем різного складу прості структурні утворення Q^0 та Q^1 з одним кисневим містком між кремнійвмісними тетраедрами, за рахунок реакції поліконденсації, утворюють більш складні структури. Водночас зростає внесок об'ємних структур Q^3 та Q^4 – тривимірних SiO_4 – тетраедрів, зв'язаних між собою трьома та чотирма кисневими містками, що може слугувати індикатором утворення неорганічної сітки.

Ключові слова:

Вступ.

Останніми десятиліттями наукові уявлення та знання прикладного характеру про водні силікатні системи значно розширилися [1–5]. Завдяки сучасним методам дослідження можна визначати на якісному й кількісному рівні аніонний склад силікатних розчинів, що дає змогу прогнозувати структуру та властивості отримуваних з нього продуктів або отримувати продукти з наперед заданими властивостями [6–9].

При формуванні органо-неорганічних (ОН) систем із застосуванням водного розчину силікату натрію, необхідно враховувати реакційну здатність ізоціанатів [10, 11] і підвищену схильність рідких стекел до полі-

конденсації [12]. Відомо [4, 12], що Si в сполуках з киснем має координацію 4, основним структурним блоком цих сполук є кремнієвокисневий тетраедр SiO_4 , який за типом зв'язаності атома Si в іонах, зазвичай, представляють у вигляді Q^n [4, 8, 9, 12–14]. Атом Si позиціонується як центральний атом тетраедра «Q» зі ступенем «n», що вказує на кількість кисневих містків між тетраедрами. Для сполук кремнію n варіюється

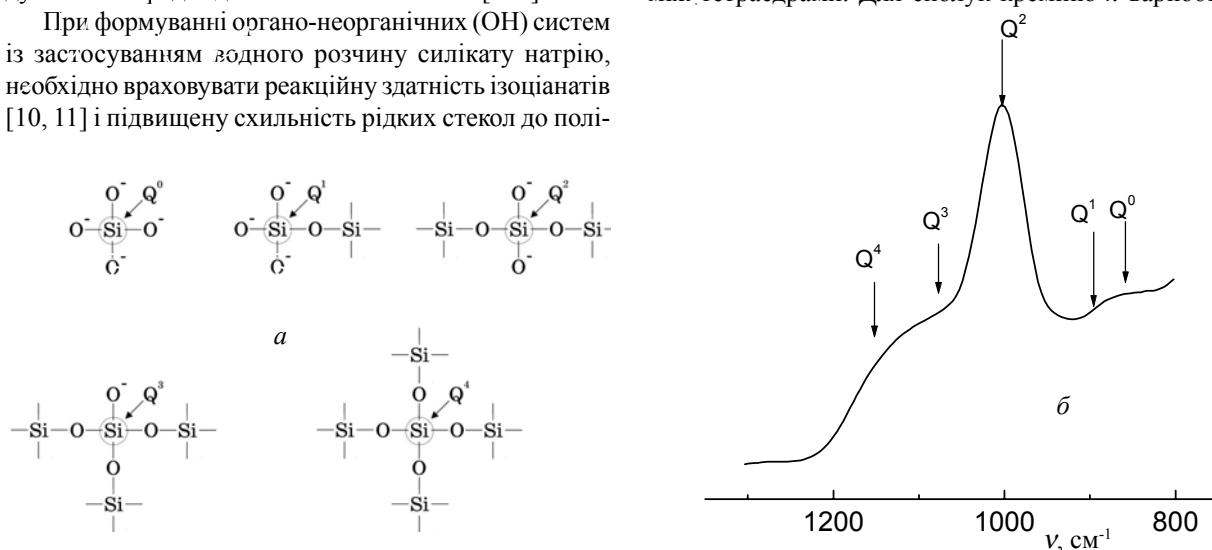


Рис. 1. Типи зв'язаності тетраедра SiO_4 – основного будівельного блока рідкого скла (а) та відповідні області характеристичних коливань Si–O–Si зв'язків різних типів зв'язаності на широкій смузі інтервалу 1300–900 cm^{-1} ІЧ-спектра вихідного лужного розчину силікату Na (б) [6–9]

від 0 до 4. Тобто, Q^0 відповідає мономерному іону $Si-O_4^4$, Q^1 – входить до складу димеру або являє собою кінцевий ланцюг більш складних структур, Q^2 – середина групи ланцюга або циклу, Q^3 – місце розгалуження ланцюга при утворенні циклічних тривимірних структур і Q^4 – тривимірні об'єднані групи (рис. 1а). Такі структури відображаються на ІЧ- спектрах в області 950–1200 cm^{-1} (рис. 1б) [3, 4, 6–9].

Отже, хоча роботи зі створення ОН систем із застосуванням силікатних розчинів проводять давно [1, 2, 5, 15–17], проте особливості їх формування, зокрема структурні зміни, що відбуваються при затвердненні індивідуальних вихідних компонентів і після їх суміщення, вивчено недостатньо.

Тому, метою роботи було дослідити особливості структуроутворення неорганічної складової в процесі формування ОН систем, отриманих при взаємодії макродіізоціанату (МДІ) на основі 2,4-толуїлендіізоціанату та олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 з водним розчином силікату Na.

Експериментальна частина.

Вибір вихідних компонентів модельних ОН систем, (органічна складова – МДІ, неорганічна складова – водний розчин силікату Na) проводили, спираючись на літературні дані та попередній досвід [18, 19].

Дослідження проводили за допомогою методу ІЧ-спектроскопії.

Матеріали.

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

Уретановий форполімер отримували на основі МДІ (вміст NCO 6,2 %) – продукту взаємодії олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 і 2,4-толуїлендіізоціанату.

Вихідний водний розчин РС відповідав структурній формулі $mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$, мав силікатний

модуль $n/m=2,94$ відповідно до ДОСТу 13079, вміст вільної води становив 52 % та рН 11,37.

Отримання ОН систем.

Органічну діізоціанатну складову ОН системи – МДІ, отримували на основі олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 (поліфурит, ПФ) і 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) за співвідношення 1:2 (екв.). Підготовлену суміш органічної та неорганічної (РС) складової, після перемішування протягом 5 хв., заливали у форму, яка складалась із двох скляних пластин, заздалегідь оброблених антиадгезивом. Композиції отримували із застосуванням каталізатора – дибутилдилаурату олова (ДБДЛО). Термічну обробку проводили за температури 80 °С впродовж 5 год. після 12 год. витримки за кімнатної температури. Отримано серію плівок завтовшки 400–600 мкм, зі складом вихідних сумішей МДІ:РС, рівним 95:5; 90:10; 80:20; 70:30 і 50:50 % мас. відповідно.

ФПІЧ-спектроскопія.

Будову вихідних та кінцевих продуктів вивчали за допомогою методу ФПІЧ-спектроскопії – інфрачервоного спектрофотометра з Фур'є перетворенням «Tensor 37» (Bruker) із застосуванням техніки ППВВ. Спектри отримували за кімнатної температури (20 °С) в області 600–4000 cm^{-1} .

Результати дослідження та їх обговорення.

Для перевірки припущення про можливе утворення неорганічної сітки, були проведені дослідження за допомогою ФПІЧ-спектроскопії. При аналізі спектрів враховували, що характеристичні смуги, за якими проводили ідентифікацію неорганічних силікатних сіток розташовані в області 950–1200 cm^{-1} [3, 4, 6–9, 13, 14].

На рис. 2 наведено ІЧ-спектри вихідної неорганічної складової ОН системи в рідкому (спектр 1) і затвердненому стані (спектр 2). Видно, що обидва спектри умовно можна поділити на дві частини з діапазонами 500–1400 cm^{-1} , що пов'язують з основною групою

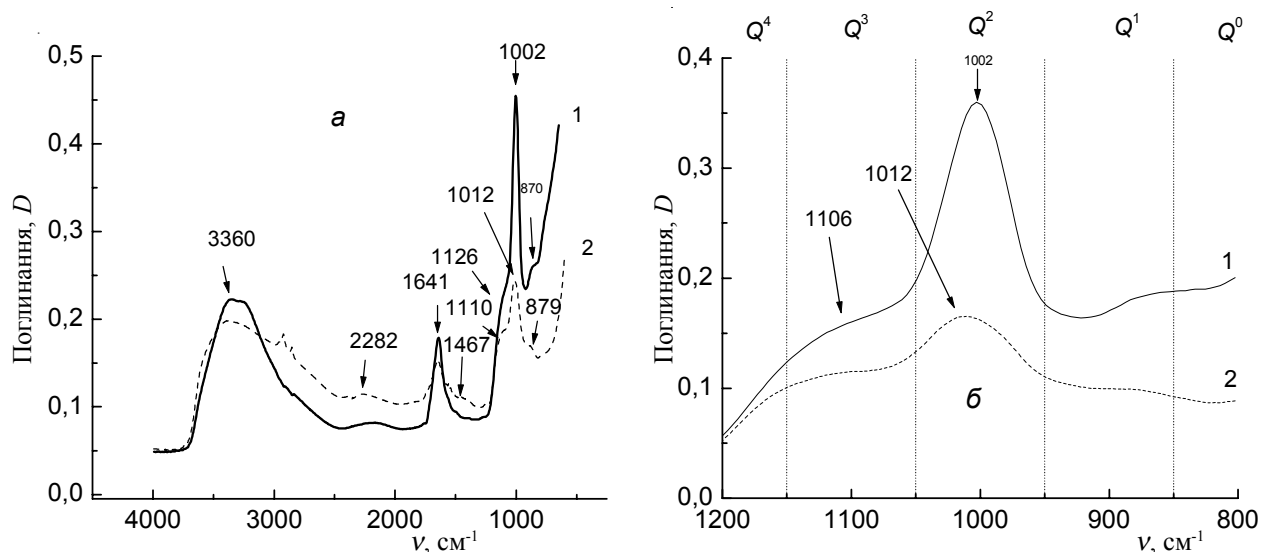


Рис. 2. ІЧ-спектри неорганічної складової ОН системи в рідкому (1) і затвердненому стані (2)

коливань силікатних сіток із різним розташуванням зв'язків, і 1400–4000 cm^{-1} , що відносять до вібрацій за рахунок вільної води, гідроксильних і SiOH-груп [3, 6–9, 13, 14, 20, 21]. В області 500–1400 cm^{-1} на спектрі I можна спостерігати інтенсивний пік за 1002 cm^{-1} , розташований посередині смуги 1066–934 cm^{-1} з двома плечима: за 1126 і 870 cm^{-1} відповідно. Пік 1002 cm^{-1} відповідає асиметричним валентним коливанням Si–O–Si в структурах $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ та частково недисоційованим $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, що утворюють суміш структур Q^1 та Q^2 [6–9, 13, 14, 20]. Зсув основного піка в область високих коливань до 1012 cm^{-1} відповідає валентним коливанням Si–O, в структурах Q^3 [6, 8, 9, 13, 14]. Плечі на спектрах за 870 і 879 cm^{-1} відносять до коливань мономерів на основі O–Si–O, пов'язують з наявністю структур Q^1 , які можуть входити до складу димера, або кінцевого ланцюга більш складних структур [8, 9].

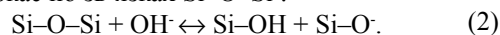
На підставі аналізу ІЧ-спектрів у діапазоні 500–1400 cm^{-1} показано, що водний розчин силікату Na у незатвердненому стані складається із суміші мономерних іонів SiO_4^{4-} (Q^0), аніонних структурних утворень $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ (Q^1) і частково недисоційованих $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ (Q^2), тоді як в кінцевому продукті після затверднення за кімнатної температури зростає наявність більш складних структур Q^3 і Q^4 , що засвідчує утворення тривимірної неорганічної сітки [6–9, 12].

Для області 1400–4000 cm^{-1} обох спектрів характерна широка смуга поглинання з піком за 3360 cm^{-1} , інтенсивним піком за 1641 cm^{-1} і невеликим плечем в області 2282 cm^{-1} . За літературними даними в цьому діапазоні існує три смуги 3750, 3660 і 3520 cm^{-1} , суперпозиція яких дає одну широку смугу, яку відносять до валентних коливань вільних і зв'язаних OH-груп [3, 6–9, 20]. Пік за 1641 cm^{-1} належить асоційованим молекулам води в мономолекулярній або димерній формі [3, 20, 21].

У своїх роботах Айлер [12] показав, що на полімерний стан силікатної сітки дуже впливає лужність розчину (рН), тому що у водній силікатній системі наявний зв'язок Si–O–Na, що здатний дисоціювати та гідролізуватись:



Гідроліз зв'язків у поверхневих шарах твердої фази сприяє накопиченню в розчині гідроксид-іонів, які дифундують до поверхні та руйнують кремнієвокисневий каркас по зв'язках Si–O–Si:



Зв'язування гідроксид-іонів (рівняння 2) веде до утворення силоксанових зв'язків і зростання частки полімерних структур. У водних розчинах поліконденсація силікатних іонів сприяє формуванню частинок SiO_2 нанодисперсних розмірів; у кислому середовищі первинно сформовані частинки об'єднуються в роз-

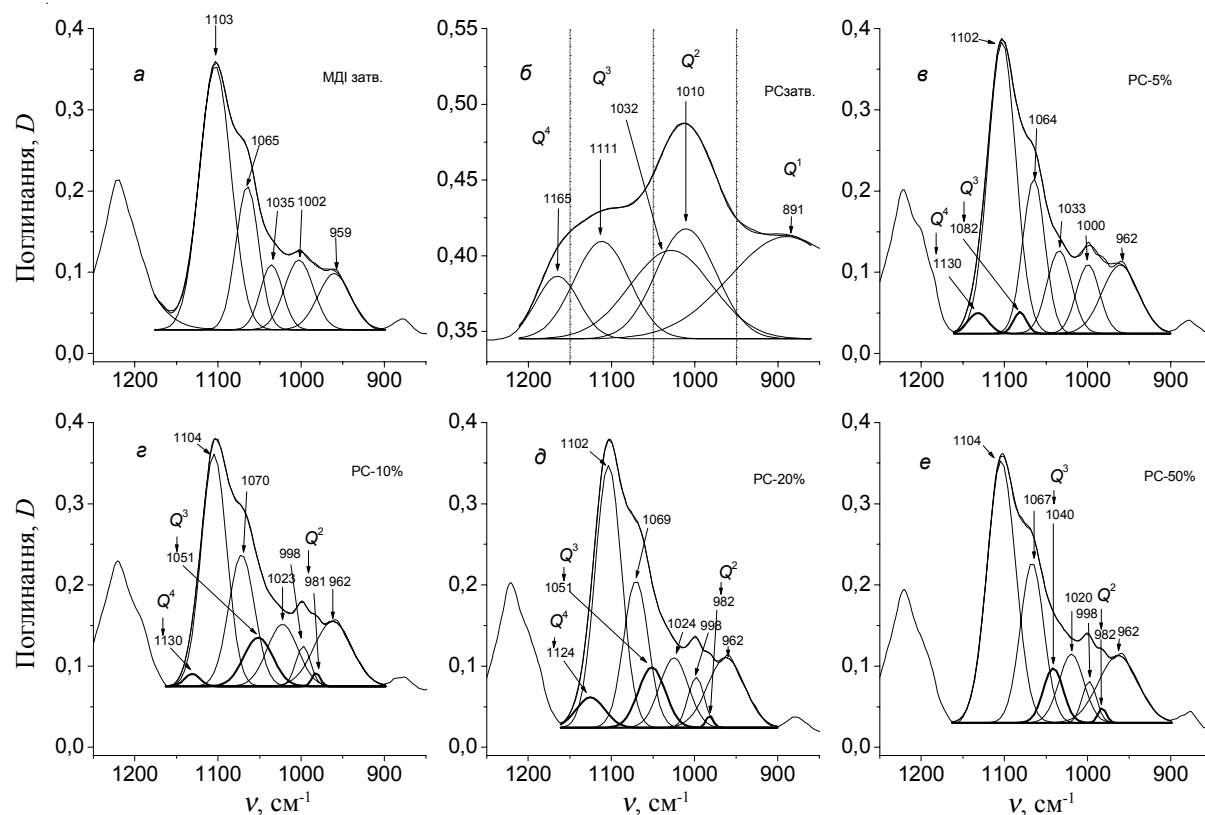


Рис. 3. Розподіл різних типів зв'язаності Q^1 – Q^4 для області ІЧ-спектра 1200–900 cm^{-1} після розкладання за методом Гауса для вихідних органічної (а) та неорганічної складових (б) у затвердненому стані та ОН систем, що містять 5, 10, 20 і 50 % мас. РС (в–е) відповідно

галужені ланцюжки, які утворюють сітку гелю, що пронизує водну фазу по всьому об'єму. В слабкому лужному середовищі частинки SiO_2 об'єднуються між собою в агрегати, утворюючи пухкі осади [12].

За Айлером [12], особливість полімеризації неорганічної фази полягає в тому, що вже при невеликому ступені полімерності іони утворюють циклічні форми, які зшиваються в паралельних площинах у щільні тривимірні структури з мінімальною кількістю гідрофільних силанольних (Si-OH) груп. Далі, залежно від умов, процес полімеризації може розвиватися двома різними шляхами (які, втім, можуть відбуватися і одночасно): один із шляхів полягає в об'єднанні частинок у тривимірні сітки гелю, а другий – полягає в поступовому збільшенні розмірів окремих частинок без їх об'єднання (виращування частинок).

Із цього випливає, що для отримання неорганічної сітки необхідно було зсунути рівновагу в реакції (2), щоб зменшити кількість гідроксид-аніонів у розчині. Застосована нами органічна складова (МДІ) виконала подвійну функцію: з одного боку, дала змогу зв'язати гідроксид-аніони, що сприяло утворенню неорганічної сітки, збільшенню кількості силоксанових зв'язків Si-O-Si , а з другого – паралельно сформувала тривимірну органічну сітку [22, 23].

Ідентифікацію неорганічних силікатних сіток проводили в діапазоні $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, в якому на смуги, що відповідають коливанням простих ефірних груп МДІ, накладаються смуги коливань сполук кремнію [3, 9, 20, 21, 23]. Ці смуги зі складним контуром з прихованими максимумами у вигляді плечей, що накладаються та перекриваються, розділяли за методом Гауса, як показано на (рис. 3).

Так, на рис. 3 наведено ІЧ-спектри (діапазон $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) для вихідних складових ОН системи (МДІ і РС затверднених) та ОН систем, в яких вміст РС становить 5, 10, 20 і 50 % мас. відповідно. Для органічної складової МДІ затвердненого виявлено п'ять піків за $1103, 1065, 1035, 1002$ та 959 см^{-1} відповідно, розташування яких при формуванні ОН систем зали-

шається майже без змін. Для неорганічної складової РС затвердненої виявлено також п'ять піків за $1165, 1111, 1032, 1010$ і 891 см^{-1} . Для наочності та спрощення ідентифікації силікатних структур вихідної неорганічної складової за типом зв'язаності атома Si в іонах ($Q^1\text{--}Q^4$), на спектрах нанесено вертикальні лінії та відмічено приблизні області їх розташування [6–9]. Видно, що при формуванні ОН систем відбуваються структурні перетворення неорганічної складової. Так, за мінімальної (5 %) концентрації РС у системі наявні структури Q^3 та Q^4 з піками після розкладання за 1082 та 1130 см^{-1} відповідно. При збільшенні вмісту РС – неорганічної складової в ОН системах до 10 та 20 % відповідно, з'являється невелика кількість структур Q^2 , що свідчить про розрив деякої кількості силоксанових зв'язків Si-O-Si та перетворення складних неорганічних структур на більш прості [6]. За максимальної (50 %) кількості РС у системі, залишаються тільки структури Q^2 та Q^3 – циклічні тривимірні структури [6].

Отже, в процесі формування ОН систем при взаємодії МДІ на основі 2,4-толуїлендіізоціанату та олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 з водним розчином силікату Na за рахунок реакції поліконденсації відбуваються перетворення більш простих Si структур, мономерних іонів, незв'язаних між собою SiO_4^{4-} (Q^0) або зв'язаних між собою кремнійвмісних тетраедрів одним кисневим містком Q^1 на більш складні циклічні тривимірні структури. Про утворення більш складних кремнійвмісних структур свідчить зникнення на ІЧ-спектрі характерних смуг для простих мономерних іонів Q^0 та Q^1 та посилення смуг, що характеризують структури Q^3 та Q^4 , що відносять до об'ємно-структурних тривимірних тетраедрів SiO_4 , зв'язаних між собою трьома та чотирма кисневими містками, наявність яких слугує індикатором утворення тривимірної неорганічної сітки. Ця сітка може мати вигляд прозорих комірчасто-сітчастих формувань [22], різної щільності та топології, залежно від вмісту РС в ОН системі.

Література

1. Kickelbick G. // Prog. Polym. Sci. - 2003. - **28**. - P. 83-114
2. Sanchez C., Julian B., Bellevile P., Popall M. // J. Mater. Chem., - 2005. - **15**. - P. 3559-3592
3. Efimov A.M., Pogareva V.G. // J. of Non-Crystalline Solids. - 2000. - P. 189-198
4. Colloidal Silica Fundamental and Applications/ Edited by Horacio E. Bergna, Willian O. Roberts. - Published in 2006 by CRC Press Taylor & Francis Group.
5. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. – 1996. – **38**, № 5. – С. 786-791.
6. Bobrowsky A., Stypula B., Hutera B., Kmita A, Drozynsky D., Starowicz M. // Metalurgija. - 2012. - **51**, 4. - P. 477-480.
7. Aguiar H., Serra J., Gonzalez P., Leyn B. // J. of Non-Crystalline Solids. - 2009. - **355**. - P. 475-480.
8. Tognonvi M., Soro J., Rossignol S. // J. of Non-Crystalline Solids. - 2012. - **358**. – P. 81-87.
9. MacDonald S.A., Schardt C.R., Masiello D.J., Simmons J.H. // J. of Non-Crystalline Solids. - 2000. - **275**. - P. 72-82.
10. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. - М.: Химия, 1968. - 470 с.
11. Нізельський Ю.М., Мніх Н.В., Козак Н.В. // Наук. записки. Нац. ун-т «Києво-Могилянська академія». - 2003. - **21**, № ?. - С. 32-45
12. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч.1. - М.: Мир, 1982. - 416 с.

13. *Merzbacher C.I., White W.B.* // J. of Non-Crystalline Solids.- 1991.- **130**. – P. 18-34.
14. *Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A.* // J. of Non-Crystalline Solids.- 1983.- **58**. - P. 323-352.
15. *Лебедев Є.В., Іщенко С.С., Будзінська В.Л.* // Полімер. журн. – 2005. – **27**, № 1. – С. 51-54.
16. *Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедев Є.В., Мамуня Є.П.* / Полімер. журн. – 2009. – **31**, № 4. – С. 367-371.
17. *Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С., Несін С.Д., Будзінська В.Л.* // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 11-16.
18. *Сергеева Л.М., Горбач Л.А.* // Успехи химии. – 1996. – **65**, № 4. – С. 367–376.
19. *Сергеева Л.М., Горбач Л.А., Бровко О.О., Земляк Є.М.* // Доп. НАН України. – 1998. – № 1. – С. 179–182.
20. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. - Л.: Наука, 1968. – 348 с.
21. *Преч С, Бюльманн Ф., Афвольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных.- М.: Мир, БИНОМ. – 2006. – 436 с.
22. *Бровко О.О., Горбач Л.А., Луцик О.Д., Сергеева Л.М., Лебедев Є.В.* // Доп. НАН України. – 2013. – № 3. – С. 112–117.
23. *Семенович Г.М., Храмова Т.С.* Справочник по физической химии полимеров. Т3. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров. – Киев: Наук. думка, 1985. – 589 с.

Надійшла до редакції 22 квітня 2013 р.