

УДК 541.64:678.02

Органо-неорганічні композити на основі силікату натрію та поліізоціанату, модифікованого уретановмісними олігомерами

В.Л. Будзінська, Є.В. Лебедев

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

Синтезовано органо-неорганічні композити на основі силікату натрію та модифікованого уретановмісними олігомерами поліізоціанату. Методом ІЧ-спектроскопії визначено механізм полімеризації органо-неорганічних композитів на основі модифікованої органічної складової та силікату натрію. Встановлено, що в результаті формування системи з уретановмісними олігомерами отримано розгалужений олігомер, який містить гнучкий поліетерний блок, що і визначає підвищені фізико-механічні характеристики системи.

Ключові слова: сегментовані олігоуретани, органо-неорганічні композити, модифікований поліізоціанат, силікат натрію.

Вступ.

Органо-неорганічні полімерні композити (ОНК) досить новий клас матеріалів, що інтенсивно досліджуються протягом останніх років. У таких системах поєднуються властивості органічної та неорганічної складових, а також з'являються нові властивості внаслідок формування специфічної структури. Властивості таких гібридних матеріалів можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічних і неорганічних компонентів системи та умов проведення процесу полімеризації. Основним способом отримання органо-неорганічних систем є золь-гель метод з використанням алкоксифункціональних органосиланів [1–3]. Золь-гель метод синтезу досить поширений, тому що він простий за методикою, базується на доступній і різноманітній сировині, не потребує великих економічних та енергетичних затрат при технологічному формуванні. Однак золь-гель метод має і ряд недоліків, які пов'язані з тим, що отримані ОНК мають властивості, які істотно залежать від умов проведення самого процесу синтезу [4, 5].

Авторами [6,7] запропонований та розроблений метод синтезу ОНК, що полягає у спільній полімеризації органічних олігомерів (ізоціанатів) з неорганічними, такими як силікати, силікополіфосфати та інші змішані фосфати. Властивості ОНК визначаються як співвідношенням швидкостей реакцій, які відбуваються при формуванні системи, так і особливостями формування структури таких композитів [8]. Слід зазначити, що в таких системах можна проводити модифікацію як органічної [9], так і неорганічної складових [10], що безумовно впливає на перебіг хімічних

реакцій в ОНК і на формування їхньої структури [11]. У результаті модифікації неорганічної складової ОНК ϵ -капролактамом або ϵ -амінокапроною кислотою можна отримати модифікований силікат натрію (СН) з додатковими реакційноздатними групами відносно ізоціанатів [12]. Модифікація органічної складової дає можливість впливати на формування полімерної органічної матриці, що безумовно позначається на властивостях кінцевих композитів. Так, у ряді робіт [13, 14] показано, що модифікація органічної складової в системі на основі поліізоціанату (ПІЦ) і силікату приводить до покращення властивостей кінцевих ОНК. Зокрема введення в ПІЦ олігоєфірів, епоксидної смоли та макродіізоціанату зумовлює зміну властивостей композитів за рахунок будови олігоєфірної складової модифікатора. Виходячи з цього, доцільно було б провести модифікування органічної складової сегментованими поліфункціональними олігоуретанами, які містять у своєму складі як жорсткі, так і гнучкі блоки різної хімічної структури. Такі способи модифікації дають можливість впливати на формування структури в цілому, що позначається на властивостях ОНК.

Мета роботи полягала в модифікації ПІЦ поліфункціональними сегментованими олігоуретанами, що містять у своєму складі жорсткі та гнучкі блоки різної хімічної природи, створенні на його основі органо-неорганічних композицій і визначенні їхніх фізико-хімічних властивостей.

Експериментальна частина.

Вихідними матеріалами були силікат натрію та поліізоціанат.

Силікат натрію (СН) з силікатним модулем ($m_{\text{сн}}$ – відношення кількості SiO_2 г/моль до Na_2O г/моль), рівним $2,94 \pm 0,5$, який визначали згідно з ГОСТ 13079. Відсоток вільної води в СН становив 60 ± 3 % мас.

Поліізоціанат (ПІЦ) марки «Д» містить 48 % ваг. дифенілметандіізоціанату і 52 % ваг. поліізоціанатів із $\text{MM}=1070\text{--}1100$. Густина ПІЦ $1,2405\text{ г/см}^3$ за температури 20°C , масова доля ізоціанатних груп 31 %.

Сегментовані олігоуретани отримували на основі макродіізоціанату (преполімер на основі толуїлендіізоціанату та олігооксипропіленгліколю MM 1500). Синтез сегментованих олігоуретанів проводили за методикою [15]. До макродіізоціанату при інтенсивному перемішуванні та охолодженні на водяній бані за температури 10°C протягом $0,5\text{--}1,0$ год. додавали до двократного по відношенню до вільних ізоціанатних груп надлишку гідразинетанолу. Під час синтезу використовували розчинник ДМФА. Після додавання всього розчину гідразинетанолу суміш перемішували ще $30\text{--}40$ хв., після чого виливали на скло та сушили за температури 70°C протягом $10\text{--}12$ год. до повного видалення розчинника. За такою методикою було отримано олігоуретансемікарбазид (ОУСК).

Для отримання олігоуретансечовинного (ОУС) форполімеру використовували діетаноламін. Макродіізоціанат розбавляли розчином ДМФА та прибавляли краплями діетаноламін, розведений ДМФА. Перемішування проводили при постійному охолодженні реакційної суміші. Після додавання всього розчину діетаноламіну суміш перемішували ще $20\text{--}30$ хв., дегазували, виливали на скляну поверхню та сушили за температури 70°C протягом $10\text{--}12$ год. Аналогічно, за наведеною вище методикою, було отримано олігоуретан (ОУ) на основі триетаноламіну.

Для модифікації ПІЦ використовували синтезовані поліфункціональні олігоуретани, які змішували з ПІЦ за певних співвідношень. Перемішування проводили протягом $3\text{--}4$ хв. за кімнатної температури. Після чого отриману суміш, яка складається з модифікованого ПІЦ і ПІЦ, що не прореагував, використовували для синтезу ОНК.

Органо-неорганічні композиції на основі модифікованого сегментованими олігоуретанами ПІЦ, і силікату натрію готували шляхом введення модифікованого ПІЦ у розчин СН за кімнатної температури при постійному перемішуванні протягом $5\text{--}7$ хв. Отримані ОНК виливали у циліндричні форми для отвердіння на повітрі, яке відбувалося протягом $5\text{--}7$ діб. Всі зразки ОНК отримували за співвідношення неорганічної складової та органічної $30:70$ % мас. відповідно.

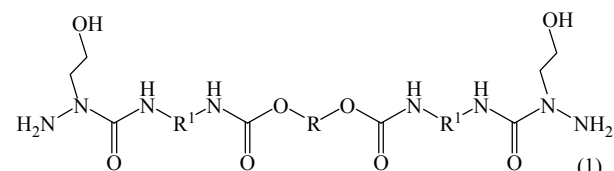
ІЧ-спектри вихідних і кінцевих продуктів реакцій знімали на спектрометрі “*SENSOR 37*” фірми BRUKER в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ за температури $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Зразки готували у вигляді таблеток з КВг.

Визначали міцність і відносну деформацію при стисканні зразків ОНК згідно з ГОСТ 18299. Дослідження

проводили після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 за швидкості 50 мм/хв .

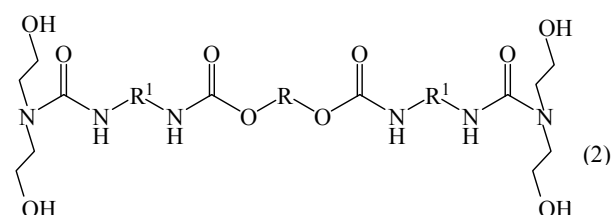
Результати дослідження та їх обговорення.

На першому етапі роботи нами були синтезовані поліфункціональні сегментовані олігоуретани. Для отримання ОУСК за певних співвідношень до макродіізоціанату додавали гідразинетанол та отримували олігомер, який містить сечовинні та уретаносемікарбазидні зв'язки, загальної формули:

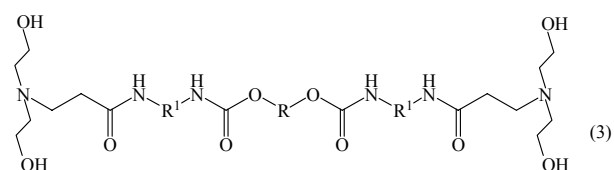


Молекулярна маса синтезованого ОУСК дорівнює 1564. Як відомо [16,17], у отриманого олігомеру більш висока реакційна здатність NH_2 -груп у порівнянні з OH -групами в реакціях з ізоціанатами.

Також синтезовано уретановмісний олігомер з гідроксильними реакційноздатними групами. Для отримання ОУС реакцію проводили у надлишку діетаноламіну, отриманий олігомер має таку формулу. MM ОУС дорівнює 1710:



Олігоуретан (ОУ) на основі триетаноламіну синтезували аналогічно ОУС. Отримано олігомер загальної формули. MM ОУ дорівнює 1622:



Для всіх олігомерів:



Вихід сегментованих олігомерів становить 98 %. Як видно, всі олігомери чотирифункціональні та містять у своєму складі амінні, гідроксильні групи, реакційноздатні щодо ізоціанатів. На наступному етапі роботи проводили реакцію синтезованих олігоуретанів з ПІЦ. Співвідношення компонентів наведено в табл. 1. Як видно, за такого співвідношення всі реакційноздатні групи олігомеру взаємодіють з ПІЦ, натомість у системі залишаються ще NCO -групи ПІЦ, що не провзаємодіє

Таблиця 1. Співвідношення вихідних реагентів для отримання модифікованого ПЦ

Вихідні реагенти	ММ	г-екв.	Наважка, г	З наважкою, г-екв.	Співвідношення ПЦ:олігомер
ПЦ	-	135,5	0,6	0,0044280	-
ОУСК	1564	391,0	0,3	0,0007672	6:1
ОУС	1622	405,5	0,3	0,0007397	6:1
ОУ	1710	427,6	0,3	0,0007016	6:1

з олігомерами. Слід зауважити, за такого співвідношення реагентів отримуємо суміш, котра містить модифікований ПЦ і надлишок ПЦ, що не прореагував. Оскільки модифікація ПЦ базується на реакції чотирифункціональних олігомерів з багатофункціональним ПЦ, то в результаті реакції ПЦ має розгалужену будову. В своєму складі він містить кінцеві ізоціанатні групи ПЦ, що прореагував з олігомерами за рахунок утворення більш жорстких семікарбазидних (у випадку ОУСК) і уретанових груп (ОУС та ОУ).

Важливо було дослідити процес формування модифікованого ПЦ на основі уретановмісних олігомерів шляхом визначення конверсії NCO-груп методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 наведено графік конверсії NCO-груп під час перебігу реакції між ПЦ і сегментованим ОУ на основі макродіізоціанату та гідрозинетанолу. Як видно з графіка, з часом кількість NCO-груп зменшується і через 70 год. у реакційній суміші їх залишається 30 %, що збігається з розрахунковими даними. При додаванні до ПЦ олігомеру ОУСК ІЧ-спектр зазнає певних змін (рис. 2). Так зменшується інтенсивність смуги поглинання за 2200 см^{-1} , що відповідає коливанням NCO-груп ПЦ. У той же час відбувається збільшення інтенсивності смуги поглинання валентних коливань NH-групи сечовини (пік за 3330 см^{-1}), що вказує на зростання кількості сечовини в суміші (рис. 2a). На користь такого твердження вказує і збільшення інтенсивності смуг поглинання за $1540, 1610$ і 1720 см^{-1} (поглинання сечовинних груп різної конформації) [18].

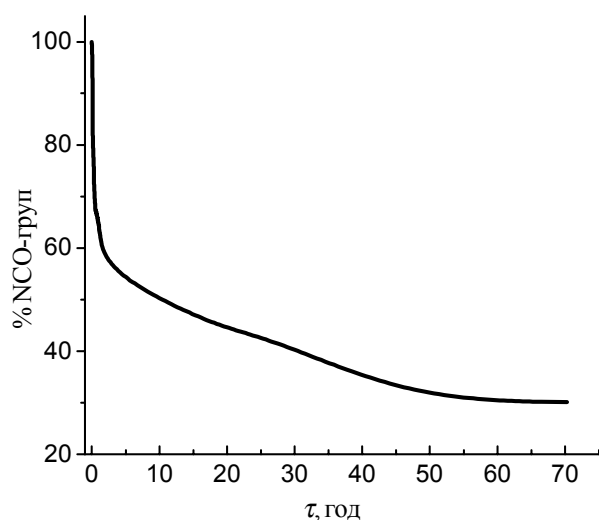


Рис. 1. Конверсія NCO-груп реакції ОУСК+ПЦ

Аналогічні результати отримані для ОУС на основі макродіізоціанату та триетаноламіну і діетаноламіну. Так при взаємодії ПЦ з ОУ та ОУС відбувається реакція між гідроксильними групами ОУ та NCO-групами ПЦ з утворенням модифікованого ізоціанату, що містить поліетерний блок і реакційноздатні групи щодо СН.

В подальшому синтезований розгалужений олігомер використовували для отримання ОНК із СН. Під час формування ОНК у системі за складним механізмом відбувається ряд паралельно-конкуруючих

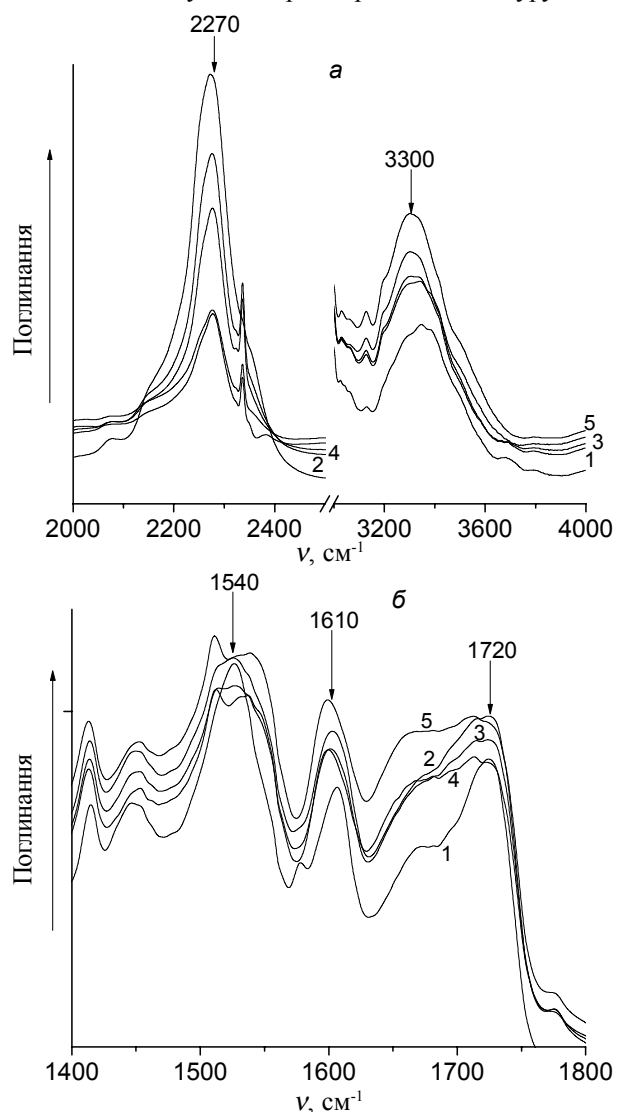


Рис. 2. ІЧ-спектри продуктів реакції ОУСК+ПЦ в часі: 0 (1); 0,87 (2); 2,17 (3); 47,42 (4) та 70,26 год (5)

Таблиця 2. Фізико-механічні характеристики ОНК на основі силікату натрію та поліізоціанату, модифікованого сегментованими олігоуретанами

№ п/п	Склад композиції, % мас.	σ , МПа	L , %
1	30 СН + 70 ПЩ	8	10
2	30 СН + 35 ПЩ + 35 ОУСК	28	22
3	30 СН + 35 ПЩ + 35 ОУС	23	21
4	30 СН + 35 ПЩ + 35 ОУ	13	21

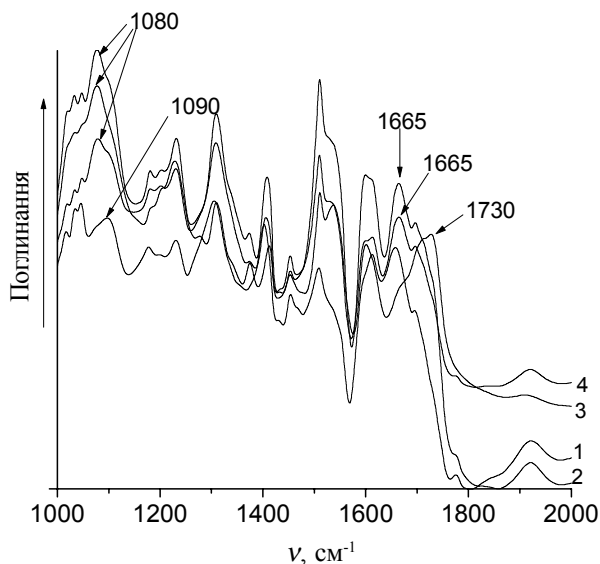


Рис. 3. ІЧ спектри продуктів реакції: СН+ПЩ (1); СН+ОУСК+ПЩ (2); СН+ОУС+ПЩ (3) та СН+ОУ+ПЩ (4)

реакцій. По-перше, в системі відбувається реакція сечовиноутворення, під час якої витрачається максимальна кількість вільної води, наявної в СН. За рахунок втрати води та утворення гідрокарбонату натрію в системі силікату порушується рівновага [19], що приводить до поліконденсації СН з утворенням кремнійкисневих аніонів більшої молекулярної маси, ніж кремнійкисневий аніон вихідного силікату.

Такі зміни чітко видні на ІЧ-спектрах кінцевих продуктів реакції (рис. 3). Як видно з рисунка, смуги поглинання, характерні для зв'язків Si–O–Si за 1080 см^{-1} , більш інтенсивні для системи, що містить модифікований ПЩ, ніж для вихідного композиту. Так в ОНК на основі модифікованого ПЩ утворюється більша кількість сечовини, смуга за 1665 см^{-1} , яка характеризує поглинання сечовинних груп різної конформації [18], інтенсивніша (спектр 2), ніж у вихідній системі (спектр 1). Це пов'язано з тим, що синтезований модифікований уретановмісний олігомер вже містить сечовинні зв'язки у своїй структурі. У випадку використання модифікованого ПЩ на основі МДТА (спектр 3) спостерігаємо збільшення інтенсивності смуги поглинання за 1730 см^{-1} (уретанові зв'язки [20]) у порівнянні з немодифікованою системою (спектр 1).

Це закономірно, оскільки під час перебігу реакції між ПЩ і МДТА утворюється олігомер з більшою кількістю уретанових зв'язків.

Отже, будова утвореного розгалуженого олігомеру на основі модифікованого сегментованими олігоуретанами ПЩ впливає на фізико-механічні характеристики створених ОНК. Слід було очікувати, що утворені ОНК на основі модифікованого ПЩ та СН мають кращі фізико-механічні властивості в порівнянні з композитом на основі немодифікованого ПЩ. Дійсно, дослідження фізико-механічних характеристик створених ОНК показало, що системи на основі модифікованого ПЩ мають кращі властивості. У табл. 2 наведені значення міцності (σ) та відносної деформації (L) при стисканні різних композицій.

Як видно з табл. 2, ОНК на основі модифікованого ПЩ характеризуються високими значеннями як міцності, так і деформації при стисканні зразків. Такі значення фізико-механічних показників пояснюються тим, що модифікований ПЩ містить гнучкий поліетерний блок, у результаті чого ОНК не такий крихкий, ніж система на основі ПЩ і СН. Найвищі значення σ при стисканні характерні для системи на основі модифікованого ОУСК ПЩ, що логічно, адже модифікований ПЩ містить більш жорсткі семікарбазидні групи, чим і зумовлюються високі фізико-механічні показники. Також властивості ОНК на основі модифікованого ПЩ і СН пов'язані з природою реакцій, що відбуваються при формуванні композиту в цілому.

Проведена цілеспрямована модифікація поліізоціанату. Встановлено, що в результаті взаємодії поліізоціанату з уретановмісними олігомерами утворюється розгалужений полімер, який містить гнучкий поліетерний блок, і реакційно здатні групи щодо неорганічної складової. Визначено процес полімеризації органо-неорганічних композитів на основі модифікованої органічної складової та силікату натрію. Синтезовано органо-неорганічні композити на основі силікату натрію та модифікованого уретановмісними олігомерами поліізоціанату з високими фізико-механічними показниками. Властивості утворених ОНК залежать від будови модифікованого ізоціанату, введення жорстких блоків різної хімічної природи впливає на високі міцнісні показники створених композитів.

Література

1. *Arafa I.M., Fares M.M., Barham A.S.* // *Europ. Polym. J.* - 2004. - **40**. - P. 1477-1487.
2. *Шилова О.А., Шилов В.В.* // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* - 2003. - **1**, №1. - С. 9-83.
3. *Potogoilo A.D.* // *Colloid J.* - 2005. - **67**, №6. - P. 678-683.
4. *Mackenzie John D., Chung Y.J., Hu Y.* // *J. of Non-Crystalline Solids.* - 1992. - **147-148**. - P. 271-279.
5. *Hsu Y.G., Lin F.J.* // *J. of Applied Polymer Sci.* - 2000. - **75**, № 2. - P. 275-283.
6. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б.* // *Композиц. полимер. матеріали.* - 1999. - **21**, № 1. - С. 3-12.
7. *Лебедев С.В., Ищенко С.С., Будзінська В.Л.* // *Вопр. химии и хим. технологии.* - 2002. - **3**. - С. 80-86.
8. *Лебедев С.В., Гомза Ю.П., Ищенко С.С., Будзінська В.Л., Денисенко В.Д.* // *Вопр. химии и хим. технологии.* - 2006. - **3**. - С. 89-94.
9. *Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Придатко А.Б., Бабкина Н.В., Лебедев Е.В.* // *Журн. прикл. химии.* - 1998. - **11**. - С. 1929-1933.
10. *Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Козак Н.В., Лебедев С.В.* // *Вопр. химии и хим. технологии.* - 2011. - **1**. - С. 38-42.
11. *Ищенко С.С., Будзінська В.Л., Лебедев С.В., Головань С.В.* // *Полімер. журн.* - 2011. - **33**, № 3. - С. 228-233.
12. *Ищенко С.С., Будзінська В.Л., Денисенко В.Д., Лебедев С.В.* // *Полімер. журн.* - 2008. - **30**, № 4. - С. 271-275.
13. *Ищенко С.С., Новикова Т.И., Придатко А.Б., Лебедев Е.В.* // *Журн. прикл. химии.* - 1995. - **68**, № 7. - С. 1198-1201.
14. *Юрженко М.В.* / *Дис. ... к.ф.-м.н.* - 2009. - 193 с.
15. *Шевченко В.В., Васильевская Г.А., Греков А.П.* // *Синтез и физико-химия полимеров.* - 1973. - № 11. - С. 99-101.
16. *Шевченко В.В., Греков А.П., Васильевская Г.А.* // *Синтез и физико-химия полимеров.* - 1971. - № 8. - С. 54-57.
17. *Сухорукова С.А., Греков А.П., Усенко Ю.Н., Безменова Т.Э., Левченко Н.И.* // *Синтез и физико-химия полимеров.* - 1973. - № 11. - С. 102-105.
18. *Наканиси К.* *Инфракрасные спектры и строение органических соединений.* - М.: Мир, 1965. - 216 с.
19. *Айлер Р.* *Химия кремнезема.* - М.: Мир, 1982. - 1127 с.
20. *Беллами Л.* *Инфракрасные спектры сложных молекул.* - М.:Изд-во иностр. л-ры. - 1963. - 590 с.

Надійшла до редакції 26 жовтня 2012 р.

Органо-неорганические композиты на основе силиката натрия и полиизоцианата, модифицированного уретаносодержащими олигомерами

В.Л. Будзинская, Е.В. Лебедев

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

Синтезированы органо-неорганические композиты на основе силиката натрия и модифицированного уретаносодержащими олигомерами полиизоцианата. Методом ИК-спектроскопии определен процесс полимеризации органо-неорганических композитов на основе модифицированной органической составляющей и силиката натрия. Установлено, что в результате формирования системы с уретаносодержащими олигомерами получен разветвленный олигомер, содержащий гибкий полиэфирный блок, что и определяет высокие физико-механические характеристики системы.

Ключевые слова: сегментированные олигоуретаны, органо-неорганические компоненты, модифицированный полиизоцианат, силикат натрия.

Organic-inorganic composites on the based on sodium of silicate, polyisocyanates modified oligomers which contains urethane

V. L. Budzinska, E. V. Lebedev

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

Organic-inorganic composites on the basis of sodium silicate and polyisocyanate modified oligomers which contain urethane were obtained. It is shown by IR -spectroscopy the process of polymerization of organic-inorganic composites on the basis of the modified organic component and sodium silicate. It is established, that as a result of formation of system with oligomers which contain urethane we receive a branched oligomer which contains the flexible polyester block, as defines high physical-mechanical characteristics of system.

Key words: segmented oligourethanes, organic-inorganic composites, modified polyisocyanate, sodium of silicate.