

O. Kolomiyets, K. Sukhyy, O. Belyanovska, P. Vakuliuk, V. Tomilo, O. Prokopenko

GENERAL OPERATING PROPERTIES OF COMPOSITE SORBENTS “SILICA GEL SODIUM SULPHATE” AND “SILICA GEL/SODIUM ACETATE” FOR ADSORPTIVE CHILLERS

This study considers water vapors adsorption kinetics with composite sorbents of ‘silica gel / sodium sulphate and ‘silica gel / sodium acetate’ and operating properties of solar adsorptive chillers on their basis. Adsorptive properties of these materials are investigated. Sorption capacities of composites ‘silica gel / sodium sulphate’ and ‘silica gel / sodium acetate’ are determined to be 0.85 g/g and 0.42 g/g, respectively, being in excess of mechanical mixtures of silica gel and massive salts no less than third. Key features of sorption kinetics of water vapors with massive salts and composite sorbents are revealed. Kinetic regime of hydration of massive salts is confirmed. Rate-determinant factor for water vapors adsorption with composites ‘silica gel / sodium sulphate’ and ‘silica gel/sodium acetate’ is water diffusion in pore systems of adsorbents. The structures of composite sorbents are shown to facilitate the reactions of salts and water vapors in the developed pore system of silicon-oxygen matrix. The influence of materials on the design factors and the coefficient of energy performance of adsorptive chillers is shown. Despite the fact that the composite masses ratio of ‘silica gel / Na₂SO₄’ to ‘silica gel / CH₃COONa’ is close to 2, effectiveness of cycles is virtually the same. Solar collector surfaces are estimated to be approximately the same depending on the chilling box volume as both composites used. Coefficients of energy performance of the cycle of solar adsorptive chillers when composites ‘silica gel / Na₂SO₄’ and ‘silica gel / CH₃COONa’ were used are stated to be 1.084 and 1.021. Solar energy considered, net coefficients of energy performance of solar adsorptive chiller based on composite ‘silica gel / Na₂SO₄’ ranged from 0.130 to 0.176 from April through September. When composite ‘silica gel – sodium acetate’ was used, during the same period coefficient of energy performance of adsorptive chiller varies from 0.189 to 0.257. Revealed regularities are explained to be caused by the difference in regeneration temperature of both composites, being 90 °C for composite ‘silica gel / sodium sulphate’ and 60 °C for ‘silica gel / sodium acetate’.

Keywords: composite adsorbent, adsorption refrigerators, refrigerating factor.

Матеріал надійшов 18.01.2015

УДК 661.183:678.66:678.84

Будзінська В. Л., Слісенко О. В., Бей І. М., Юхименко Н. М.

ВПЛИВ АМІНОСИЛАНУ НА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ОРГАНОСИЛІКАТНИХ СИСТЕМ

Синтезовано органосилікатні композити, які містять функціоналізований реагент – аміносилян. Методом ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії визначено хімізм формування органосилікатних композитів. Встановлено, що введений аміносилян виступає в ролі «спейсера», хімічно зв'язуючи неорганічну та органічну складові композита. Створені органосилікатні композити характеризуються більш однорідною структурною впорядкованістю, яка визначає високі фізико-механічні властивості кінцевих матеріалів.

Ключові слова: органосилікатні композити, аміносилян, функціоналізований «спейсер», структура композита, фізико-механічні параметри.

© Будзінська В. Л., Слісенко О. В., Бей І. М., Юхименко Н. М., 2016

Вступ

В останні десятиріччя шалено розвивається напрям полімерних наноконкомпозитів, які містять неорганічну та органічну складову, так звані органо-неорганічні композити (ОНК). Відомо шість основних способів отримання ОНК: інтегрований синтез, комбінація методом шаблонного упорядкування, шлях самоасоціації, метод наноконструювання, синтез за допомогою селксивіоксанів [1–3] та основний спосіб – зольгель синтез [4]. Суттєвими недоліками вказаного процесу є складності контролювання умов проведення синтезу, необхідність використання великої кількості органічних розчинників, які потрібно видаляти. Альтернативним способом отримання ОНК є спільна поліконденсація органічних та неорганічних складових [5]. Під час поліконденсації відбувається взаємодія між функціональними групами неорганічних та органічних складових з утворенням композитів з комплексом властивостей, не притаманних вихідним сполукам. Властивості таких композитів залежать від природи і відносного вмісту органічного і неорганічного компонентів, а також від експериментальних умов проведення синтезу. Так, швидкість перебігу реакцій при формуванні ОНК впливає на особливості формування структури таких композитів [6], саме структура сформованих ОНК визначає властивості кінцевих матеріалів. Хоча альтернативний шлях створення ОНК є досить простим та доступним, але при такій полімеризації не завжди можна контролювати глибину проходження реакції взаємодії. Тому більш цінним, з погляду технології, є метод отримання органо-неорганічних наноконкомпозитів із суміші неорганічних та органічних прекурсорів з використанням функціоналізованого компонента, який одночасно може реагувати як з неорганічною, так і з органічною складовими.

Одними з найпопулярніших матеріалів, що використовуються для синтезу ОНК, залишаються силікати як неорганічна складова та ізоціанатовмісні речовини, які, зрозуміло, утворюють похідні полісечовини при їх поліконденсації. Стабільність таких органосилікатних систем (ОСС) визначається, головним чином, міцністю і питомою щільністю зв'язків між органічними і неорганічними компонентами. Незважаючи на стійкість систем з високою щільністю водневих зв'язків, наприклад, між С=О малеїмідних груп поліїміду і –SiOH груп SiO₂, що було використано для одержання гібридних композитів поліїмід/SiO₂ [7], які можуть

руйнуватися під дією різних факторів (рН, температура, механічні навантаження). Найефективнішим підходом при одержанні ОСС на основі SiO₂ є використання органічних похідних кремнію, так званих «спейсерів», функціональні групи яких здатні до утворення ковалентних зв'язків як з органічною (полімерною), так і з неорганічною (кремнезем) складовими, що сприяє формуванню стійкої структури ОСС. Як «спейсери» зазвичай використовують алкоксисилани, які містять різні функціональні групи, такі як –OC(O)C(CH₃)=CH₂, –CH=CH₂, –NH₂, –SH [8–10]. Наявність перелічених груп забезпечує взаємодію між компонентами при формуванні гібридних систем. У цій роботі для забезпечення ефективної взаємодії між ізоціанатовмісним органічним полімером і неорганічним компонентом використовували аміносилан.

Виходячи з таких міркувань, мета роботи полягала у створенні органосилікатних композицій на основі силікатного олігомеру та ізоціанатного прекурсорю, що містять функціональний реагент, та визначення їхніх фізико-хімічних властивостей.

Матеріали та методи

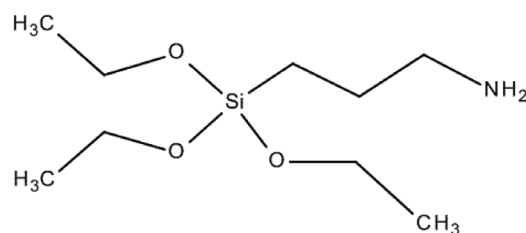
Об'єктами дослідження були органосилікатні композити на основі водного розчину силікату натрію, поліізоціанату та функціоналізованого реагенту – аміносилану.

1. Реагенти

Силікат натрію (СН) з силікатним модулем, рівним $2,94 \pm 0,5$, який визначався згідно з ГОСТ 13079. Силікатний модуль ($m_{\text{сн}}$) – відношення кількості SiO₂ г/моль до Na₂O г/моль. Відсоток вільної води в СН становив 50 ± 3 мас. %.

Органічною компонентою в роботі виступав поліізоціанат (ПІЦ) марки «Д», який містить 48 % ваг. дифенілметандіізоціанату і 52 % ваг. поліізоціанатів із $M = 1070\text{--}1100$. Густина ПІЦ – $1,2405$ г/см³ при 20 °С, масова частка ізоціанатних груп – 31 %.

Як функціональний реагент, «спейсер», використовували 3-(триетоксисиліл)-пропіламін (ТЕСПА) загальної формули:



Використовували силан фірми «Merck KGaA», ММ силану становила 221,4 г/моль, густина 0,95 г/см³, рН = 11. Наявність аміної групи в силані вказує на його реакційну здатність по відношенню до компонентів ОСК.

2. Синтез ОСС

Синтез ОСС, що не містять силану, проводили шляхом перемішування розчину СН з ПІЦ. Для синтезу композита, що містить аminosилан, «спейсер» вводили в систему на стадії формування. Експериментально встановлено, що найкращі композити можливо отримати при введенні ТЕСПА до суміші органічної та неорганічної складової в кількості 0,5 мас. ч. Усі зразки перемішували за кімнатної температури при швидкості 50 об/хв, готові композиції залишали у формі до повного затвердження, яке відбувалося протягом 14 діб. Співвідношення СН/ПІЦ залишалося сталим для всіх зразків та становить (40/60) мас. ч. Слід відмітити, що час гомогенізації ОСС без силану становить 15–20 хв, тоді як присутність ТЕСПА скорочує цей період до 3–5 хв.

3. Методи дослідження ОСК

ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням реагентів та кінцевих продуктів реакцій записували за допомогою спектрометра TENSOR 37 фірми «BRUKER» в області 400–4000 см⁻¹ за температури 20 ± 1 °С. Зразки готували у вигляді таблеток з КВг.

Термоокиснювальну деструкцію вивчали за допомогою методу термогравіметрії (ТГА). Втрати ваги і температуру початку розкладу визначали за допомогою приладу Q50 (TA Instruments, США). Зразки досліджували в температурному інтервалі від 20 °С до 700 °С зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв в атмосфері повітря.

Визначення міцності і відносної деформації при стисканні зразків ОСС проводили згідно з ГОСТ 18299. Дослідження проводили після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині 1925ПА-10М, зі швидкістю пересування рухливого затиску 20 мм/хв і навантаженням 10 кН.

Результати та обговорення

Хімічні процеси в системі за даними ІЧ-спектроскопії

Як видно з формули ТЕСПА, наявність у силані аміногрупи свідчить про можливість його взаємодії як з неорганічною, так і з органічною складовими ОСС. Хімізм взаємодії функціоналізованого компонента зі складовими ОСС було досліджено методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 наведено ІЧ-спектри вихідних та кінцевих продуктів реакції ТЕСПА з СН та ПІЦ.

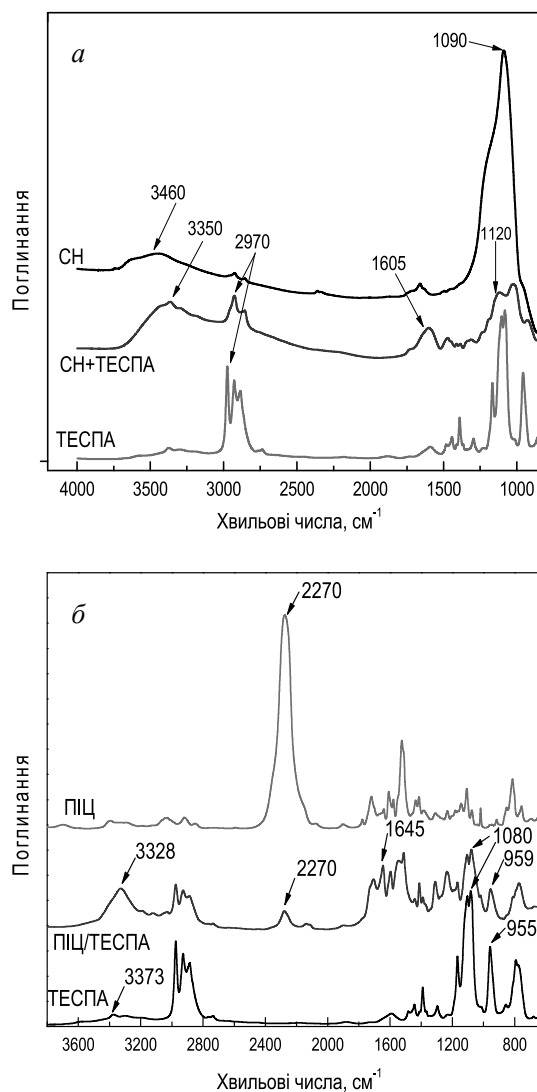


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних та кінцевих продуктів реакції силану зі складовими ОСК

На рис. 1, а наведено хімізм взаємодії СН з силаном. Присутність аміногрупи прищепленого ТЕСПА на ІЧ-спектрах модифікованого СН виявляють за появою смуг валентних (максимуми при 3350 см⁻¹) і деформаційних (1605 см⁻¹) коливань NH-груп. Про протікання реакції конденсації між силанольними групами на поверхні СН і метокси-групами ТЕСПА свідчить зсув смуг поглинання $\nu_{as}(\text{Si-O})$ з 1190 до 1120 см⁻¹. Разом з тим за рахунок органічного радикала з функціональною групою спейсер ковалентно зв'язується з органічною складовою ОНС. На рис. 1, б показано ІЧ-спектри вихідного силану ТЕСПА, поліізоціанату та продукту взаємодії ТЕСПА з ПІЦ. Зменшення інтенсивності смуги поглинання при 2270 см⁻¹ на кривій ПІЦ вказує на проходження реакцій між ТЕСПА та ПІЦ (тут слід зауважити, що ІЧ-спектри були зняті відразу після змішування складових, хоча ми й не відкидаємо можливість взаємодії NCO-груп ПІЦ з вологою повітря).

Кількість введеного силану є незначною, тому на кривій продукту взаємодії ТЕСПА/ПЩ спостерігаємо пік при 2270 см^{-1} . Під час проходження реакції продуктом є сечовина, про це свідчить поява піка при 1645 см^{-1} (деформаційні коливання NH-та C=O груп сечовини) [11] на кривій ТЕСПА/ПЩ та пік при 3328 см^{-1} (валентні коливання NH-групи сечовини). Про протікання реакції між метокси-групами ТЕСПА та NCO-групами ПЩ свідчить зменшення інтенсивності піків при 955 см^{-1} ($\nu_s(\text{Si-O})$) та його зсув до 959 см^{-1} , а також зменшення інтенсивності піка при 1080 см^{-1} (валентні Si-O в Si-O-C) на кривій ТЕСПА в порівнянні з кривою ТЕСПА/ПЩ. Таким чином, силан, який містить амінну групу, може використовуватися як спейсер в ОСС.

Як відомо [12], під час формування ОСС у системі за складним механізмом відбувається ряд паралельно-конкуруючих реакцій. По-перше, в системі проходить реакція сечовиноутворення, під час якої витрачається максимальна кількість вільної води, що наявна в силікаті натрію. За рахунок втрати води та утворення гідрокарбонату натрію в системі силікату порушується рівновага [13], що приводить до поліконденсації силікату натрію з утворенням кремній-кисневих аніонів більшої молекулярної маси, ніж кремній-кисневий аніон вихідного силікату. Підтвердженням таких припущень є дослідження хімізму формування кінцевого органосилікатного композита, який проведено методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 2 наведено ІЧ-спектри ОСС, що містить ТЕСПА та композит без спейсера.

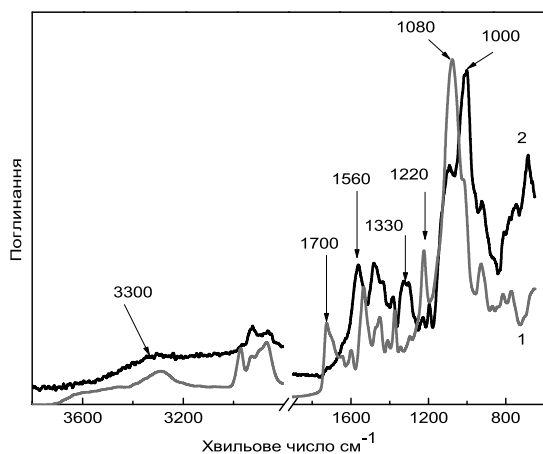


Рис. 2. ІЧ-спектри продуктів реакції: CH + ПЩ (крива 1) та CH + ТЕСПА + ПЩ (крива 2)

Як видно з рис. 2, спостерігаємо незначні зміни на спектрі композита, що містить аміносилан. При взаємодії NH₂-груп модифікованого CH і -NCO груп ПЩ відбувається формування гібридної ОСС, про що свідчить поява на

ІЧ-спектрах нових смуг поглинання: 1700 см^{-1} $\nu(\text{C=O})$ сечовинної групи, $\delta(\text{NH})$ з максимумом при 1560 см^{-1} і $\nu(\text{CN})$ при 1330 см^{-1} .

Таким чином, за результатами ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що ТЕСПА відіграє роль біфункціонального компонента, використання якого дозволяє регулювати взаємодію між органічною і неорганічною складовими системи, а також забезпечує формування гібридної структури одержаної ОСС.

Термогравіметричний аналіз органосилікатної системи

Непрямим доказом формування гібридної системи є термогравіметричні дослідження. На рис. 3 наведено термогравіметричні криві композита без аміносилану та модифікованого функціоналізованим компонентом. Синтезовані ОСС є багатозаровими системами з хімічно

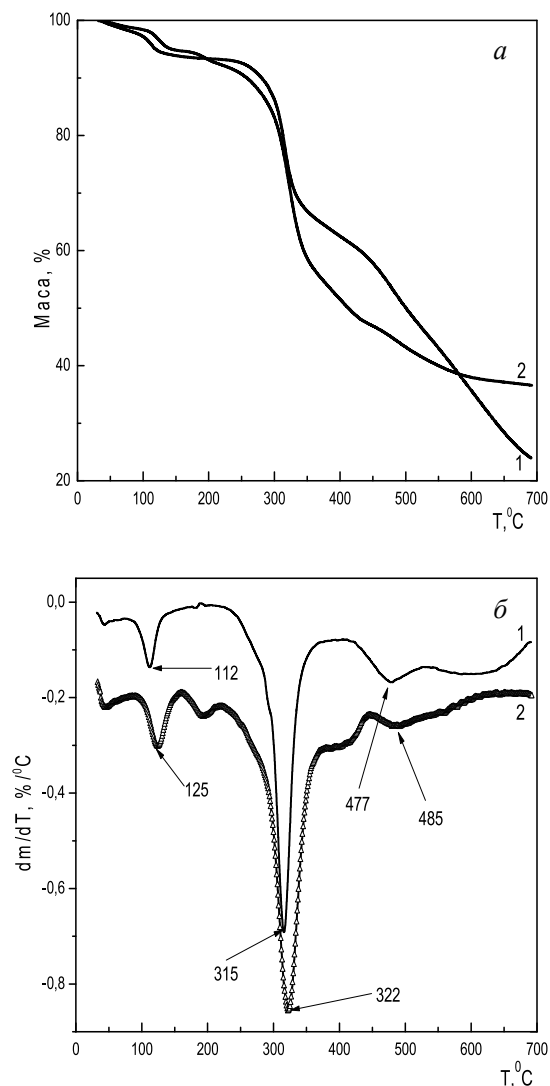


Рис. 3. Криві ТГА (а – термогравіметрична крива; б – диференційна термогравіметрична крива) органосилікатних композитів: 1 – композит без ТЕСПА; 2 – композит, що містить аміносилан

зв'язаними органічною і неорганічною складовими, і внаслідок наявності невеликої міжфазної області (межа між шарами хімічно зв'язаних модифікаторів) помітного впливу неорганічного компонента на термодеструкцію органічного (полімерного) шару не спостерігається (криві ТГА на рис. 3, *a*).

На кожній диференційній кривій (рис. 3, *b*) можна виділити мінімум три стадії. Перша стадія в інтервалі температур 112–125 °С присутня на кривих усіх систем, свідчить про втрату води, що міститься в затверджених композитах. При цьому втрата ваги для зразків ОСС однакова та становить 6 %. Наступна стадія – це деструкція ізоціанату по сечовинних та уретанових групах [14]. Початок цієї стадії для композита без ТЕСПА та з аміносилом різний. Так, введення функціоналізованого реагенту знижує температуру початку розкладу на 7 °С (з 322 °С для немодифікованої ОСС до 315 °С для ОСС, що містить ТЕСПА). Остання стадія за високих температур від 470 °С та вище відповідає деструкції скелета молекули. При цьому втрата ваги для зразків ОСС різна: для немодифікованої системи кількість коксового залишку становить 24 %, а для композитів з ТЕСПА – 36 %. Саме кількість коксового залишку, яка є вищою для систем з функціоналізованими компонентами, є непрямим доказом утворення хімічних зв'язків між складовими ОСС та введеним спейсером.

Таким чином, методом ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії встановлено, що введення до органосилікатної системи аміносилану приводить до формування композита більш щільного та однорідного в порівнянні з системою без функціоналізованого реагенту.

Формування такої щільної системи впливає на фізико-хімічні характеристики ОСС. У таблиці наведено значення міцності (G) та деформації (ϵ) при стисканні створених органосилікатних систем.

Як видно з даних таблиці, введення ТЕСПА приводить до покращення як міцності, так і деформації при стисканні вже після 14 діб затвердження ОСС. Композит, що містить аміносилан, характеризується високими міцнісними показниками в порівнянні з немодифікованою системою (15 МПа для ОСС з ТЕСПА та 8 МПа

для немодифікованої ОСС). Деформація для цих композитів майже однакова і не змінюється. Із часом затвердження зразків міцність ОСС також зростає, але спостерігається тенденція, як і для композитів після 14 діб затвердження. Так, після 30 діб міцність ОСС з ТЕСПА становить 31 МПа, а для немодифікованої ОСС – 27 МПа. Слід зазначити, що деформація при руйнуванні як важливий показник конструкційних матеріалів для органосилікатних систем не перевищує 23 %. Також введення аміносилану приводить до швидкого тверднення системи, це є наслідком хімічної взаємодії аміногруп силанів з ізоціанатними групами ПЦ. Таким чином, використання аміносилану впливає на хімізм формування органосилікатної системи, що й визначає властивості кінцевого композиційного матеріалу.

Висновки

У результаті виконаної роботи було створено органосилікатні системи на основі силікату натрію поліізоціанату та аміносилану, який відіграє роль «спейсера», хімічно зв'язуючи неорганічну та органічну складові композита. Досліджено хімізм взаємодії функціоналізованого компонента зі складовими органосилікатної системи, встановлено, що аміносилан може бути використаним як спейсер у композиті. Визначено процес формування органосилікатної системи за наявності аміносилану. Встановлено, що використання спейсера веде до формування композита з більш щільною структурою в порівнянні з композитом без функціоналізованого компонента. Синтезовані органосилікатні композити характеризуються високими показниками міцності при стисканні: введення певної кількості аміносилану в систему приводить до збільшення міцності при стисканні в порівнянні з композитами без функціонального компонента, при цьому вдається вирішити проблему часу тверднення композитів від декількох діб до декількох годин. Розроблені ОСС можуть слугувати основою для створення матеріалів з різнофункціональними властивостями як захисних покриттів, ущільнювачів ґрунтів та залізобетонних конструкцій.

Таблиця. Склад та фізико-механічні параметри ОСС

№ з/п	Співвідношення компонентів, мас. ч.	$G_{14 \text{ діб}}$, МПа	$\epsilon_{14 \text{ діб}}$, %	$G_{30 \text{ діб}}$, МПа	$\epsilon_{30 \text{ діб}}$, %
1	СН/ПЦ = 40/60	8	20	27	20
2	СН/ПЦ/ТЕСПА = 40/60/0,5	15	23	31	23

Список літератури

1. Preparation and properties of a siloxane-containing 2-vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer with water glass / Shin-Ichi Inoue, Satoshi Nakakita, Ming Zhang [et al.] // Journal Application Polymer Sciences. – 2006. – Vol. 99, Is. 3. – P. 891–899.
2. Structure and magnetic properties of SiO₂/PCL novel sol-gel organic-inorganic hybrid materials / M. Catauro, F. Bollino, M. Cr. Mozzati [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 203. – P. 92–99.
3. Naiwang L. Direct syntheses of a promising industrial organic-inorganic hybrid silica containing methanesulphonate / L. Naiwang, Xin Pu, Li Shi // Chemical Engineering Science. – 2014. – Vol. 119. – P. 114–123.
4. Designed construction of functional nano-structured hybrid organic-inorganic materials / C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, L. Rozes // Comptes Rendus Chimie Academy Sciences. – 2003. – Vol. 6, № 8–10. – P. 1131–1151.
5. Лебедев С. В. Поліфосфати: будова, властивості, використання / С. В. Лебедев, С. С. Іщенко, В. Л. Будзінська // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 80–86.
6. Дослідження структури гібридних композитів на основі неорганічних олігомерів та ізоціанатів / С. В. Лебедев, Ю. П. Гомза, С. С. Іщенко [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 3. – С. 89–94.
7. Avadhani C. V. Polyimide-silica gel hybrids containing metal salts: preparation via the sol-gel reaction / C. V. Avadhani, Y. Chujo // Applied Organomet. Chem. – 1997. – Vol. 11. – P. 153–161.
8. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes / K. C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. & Eng. – 1995. – Vol. 98, № 3. – P. 235–241.
9. Rao P. A. Effect of preparation conditions on the physical and hydrophobic properties of two step processed ambient pressure dried silica aerogels / P. A. Rao, G. M. Pajonk, A. V. Rao // J. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 40. – P. 3481–3489.
10. Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions / S. Štandeker, A. Veronovski, Z. Novak [et al.] // Desalination. – 2011. – Vol. 269. – P. 223–230.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : ИЛ, 1963. – 590 с.
12. Лебедев Е. В. Полимерные органосиликатные системы / Е. В. Лебедев, С. С. Іщенко, А. Б. Придатко // Композиционные полимерные материалы. – 1999. – Т. 21, № 1. – С. 3–12.
13. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – М. : Мир, 1982. – 1128 с.
14. Сметанкина Н. П. Термостойкость полиэфируретанов высокой степени сшивки / Н. П. Сметанкина, В. Я. Опря, С. И. Омельченко // Синтез и физико-химия полимеров. – 1976. – Вып. 19. – С. 76–79.

V. Budzinska, O. Slisenko, I. Bei, N. Yukhimenko

IMPACT OF AMINOSILANE ON STRUCTURIZATION PECULIARITIES OF ORGANOSILICATE SYSTEMS

Development of new polymer composites with improved mechanical properties attracts much scientific and industrial interest lately. The most popular are organic-inorganic composites (OIC) based on alkali silicates and isocyanates. These composites have found applications as protective coatings, sealants, binders, etc. Modification of composite constituents allows for controlling the structure and properties of such materials.

This paper considers the effect of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) on formation of the organosilicate composites, morphology, thermal and mechanical properties of OIC based on polyisocyanate (PIC) and sodium silicate (SiO₂). The initial organic to inorganic constituents ratio in OIC was 60:40 wt. %. Concentration of silane coupling agent was 0.5 wt. %.

By FTIR it was found out that amine functionalized silane plays the role of coupling agent that bonds both inorganic and organic phases of the composites.

Analysis of the obtained results of mechanical properties of neat PIC/SiO₂ and modified PIC/SiO₂/APTES nanocomposites shows that using of APTES as a bifunctional agent has increased tensile strength (up to 15 and 31 MPa after 14 and 30 days of aging, respectively). It was revealed that the presence of silane agent provides decreasing of heterogeneity and formation of compact structure of OIC. Such a phenomenon results in improved mechanical properties of silane-containing OIC, compared to unmodified nanocomposite.

Keywords: organosilicate composites, aminosilane, coupling agent, structure, physical-mechanical properties.

Матеріал надійшов 15.01.2015