

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

# Особливості формування та властивості органо-неорганічних систем на основі силікату натрію

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

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

*Синтезовано органо-неорганічні системи на основі силікату натрію та макродіізоціанату. Методами ІЧ-спектроскопії, ДМТА, ТГА та трансмісійної оптичної мікроскопії досліджено особливості формування, структуру та властивості отриманих систем. Знайдено, що при формуванні системи одночасно з реакцією утворення уретан-сечовин у процесі структурування органічної складової відбувається реакція циклотримеризації ізоціанатних груп. Показано, що наявність у структурі композиту ізоціануратних циклів веде до появи на температурних залежностях в'язкопружних функцій додаткового релаксаційного переходу.*

**Ключові слова:** органо-неорганічні системи, силікат натрію, циклотримеризація, ізоціануратні цикли, в'язкопружні властивості.

## 1. Вступ.

Протягом останніх десятиліть широко застосовуються матеріали, до складу яких входить як органічна, так і неорганічна складова. Умовно їх можна поділити на дві великі групи: матеріали, що складаються з полімерної матриці та неорганічного наповнювача, переважно мінерального (скло, тальк, глина, аеросил, кремнезем, оксиди металів тощо), та такі, до складу полімерної матриці котрих входять фрагменти, що містять неорганічну складову (силоксани, поліедеральні олігоселсисквіоксани (ПОССи), іоногенні фрагменти або комплекси металів. У композитів першої групи, як правило, взаємодія полімер-наповнювач відбувається через фізичні зв'язки, тоді як формування композитів другої групи передбачає наявність не тільки фізичних, а й хімічних зв'язків між органічною та неорганічною складовою.

Окреме місце посідають матеріали, які отримують комбінацією полімеру із силікатом натрію. Ці матеріали, залежно від складу, демонструють унікальний комплекс фізико-хімічних і механічних характеристик, утворюючи складні системи, як з точки зору хімізму процесів, що відбуваються під час їх формування, так і з точки зору їхньої морфології.

Так, у циклі робіт Лебедева Є.В. і співробітників [1–7] було детально вивчено питання, пов'язані з кінетикою формування таких систем [1], досліджено їхні деформаційні та міцнісні властивості [2], теплофізичні [3], сорбційні [4], із застосуванням методу рентгенографії вивчено їхню тонку структуру [5].

Зазначимо, що одночасний синтез неорганічної складової за наявності полімерних макромолекул доволі складний процес, і хоча роботи зі створення органо-

неорганічних (ОН) систем проводять давно, проте особливості їх формування та властивості, зокрема в'язкопружні, пов'язані з можливістю виникнення додаткових міжмолекулярних взаємодій між органічною та неорганічною фазами при введенні неорганічної складової, вивчено недостатньо.

Отже, метою роботи був синтез ОН систем на основі макродіізоціанату (МДІ) та рідкого скла (РС), дослідження особливостей їхнього формування, морфології та властивостей.

## 2. Експериментальна частина.

Вибір вихідних компонентів ОН модельної системи (органічна складова – МДІ, неорганічна складова з вмістом силіцію – силікат натрію – рідке скло) проводили, спираючись на попередній досвід [8–10].

Дослідження проводили за допомогою методів ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням (ФПІЧ-спектроскопії), термогравіметричного аналізу (ТГА), динамічного механічного аналізу (ДМА) та трансмісійної оптичної мікроскопії (ТОМ).

### Матеріали.

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

ПУ отримували на основі МДІ – продукту взаємодії олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 (поліфурит, ПФ) і 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ).

Водний розчин РС структурної формули  $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  мав силікатний модуль  $n/m=2,94$  у відповідності з ДОСТ 13079, а відсоток вільної води становив 52 %.

### Отримання ОН систем.

МДІ синтезували на основі ПФ, попередньо висушеного за  $T = 80$  °С, та ТДІ за співвідношення 1:2





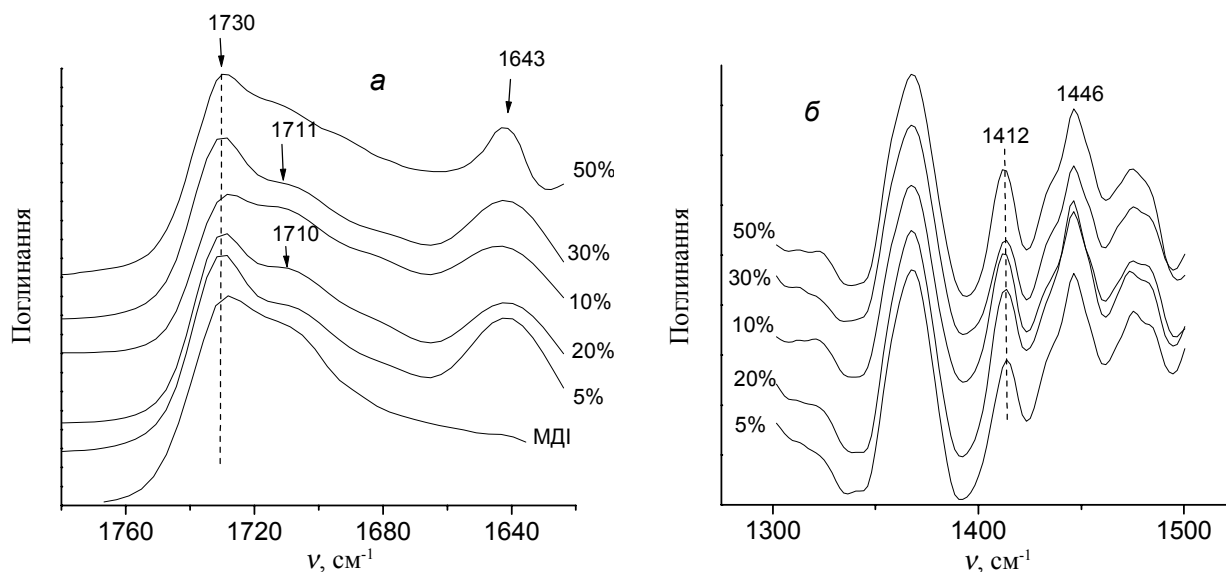
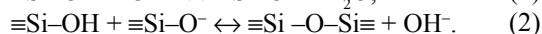
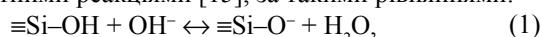


Рис. 2. Виділені області ІЧ-спектрів поглинання ОН систем з різним вмістом РС: 1760–1640 (а) і 1300–1500  $\text{cm}^{-1}$  (б)

ІЧ-спектрів, що характеризує коливання карбонільної групи  $\text{C}=\text{O}$  в системах ПУС/РС, які містять неорганічну складову – РС 5, 10, 20, 30 і 50 % мас. відповідно. В цій області прописується широка смуга, яка має складний контур, з прихованими максимумами у вигляді плечей, що накладаються та перекриваються. При розділенні піків за методом Гауса (рис. 3а, б), виділено пік за  $1712 \text{ cm}^{-1}$  та одиничний пік в області  $1412 \text{ cm}^{-1}$ , що дає змогу зробити висновок про формування в структурі полімеру триізоціануратних циклів [9, 12, 16]. Водночас відсутність смуги валентних коливань  $\text{C}=\text{O}$  уретидинового кільця в області  $1790 \text{ cm}^{-1}$  підтверджує відсутність димерів діізоціанатів [18].

Автори [15] вважають, що атоми силіцію мають тенденцію набувати певної тетраедричної конфігурації, і тому у водному середовищі їхні вільні валентності насичуються завдяки гідроксильним групам,

утворюючи силанольні групи. Силанольні групи за належних умов можуть конденсуватись, утворюючи силосанові містки  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Механізм утворення силосанових зв'язків у розчині РС регулюється двома зворотними реакціями [15], за такими рівняннями:



Взаємодія між молекулярною та іонною формами може привести до утворення полімерних об'ємних тривимірних форм, в яких внутрішні атоми силіцію з'єднані зв'язком  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , а зовні розташовані силанольні групи  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  (область  $3700\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ ), які можуть брати участь у додаткових міжмолекулярних зв'язках, утворюючи первинні глобули, які потім об'єднуються між собою. Айлер [15] висунув ідею про формування місткових зв'язків однозарядними катіонами. На його думку, гідратовані іони натрію адсорбуються на

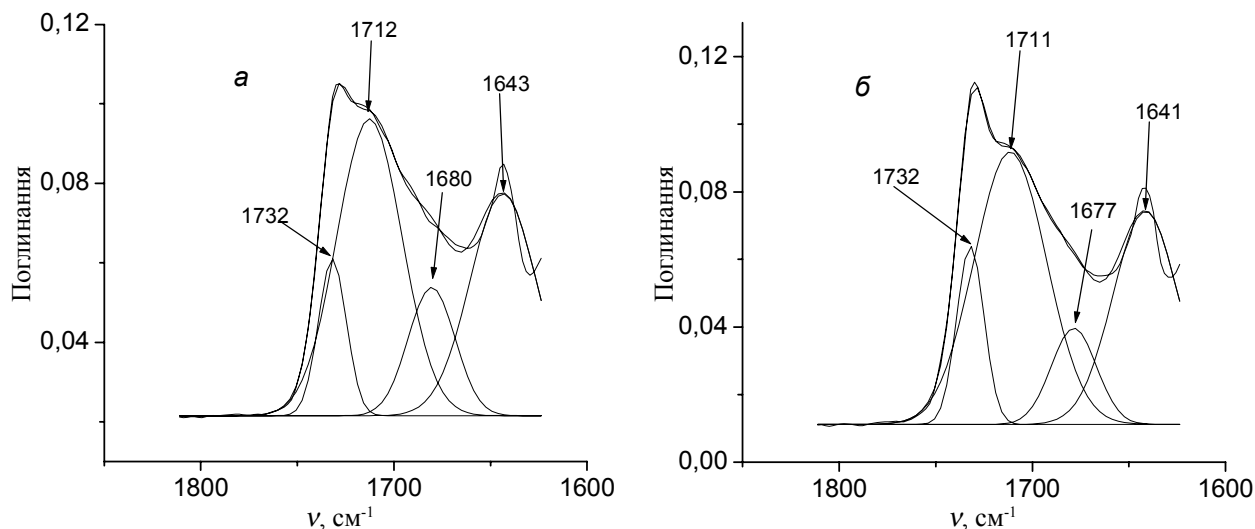


Рис. 3. ІЧ-спектри композицій ПУС/РС в області  $1600\text{--}1850 \text{ cm}^{-1}$  після розкладання за методом Гауса за співвідношення композитив: 90/10 (а) та 80/20 % мас. (б)

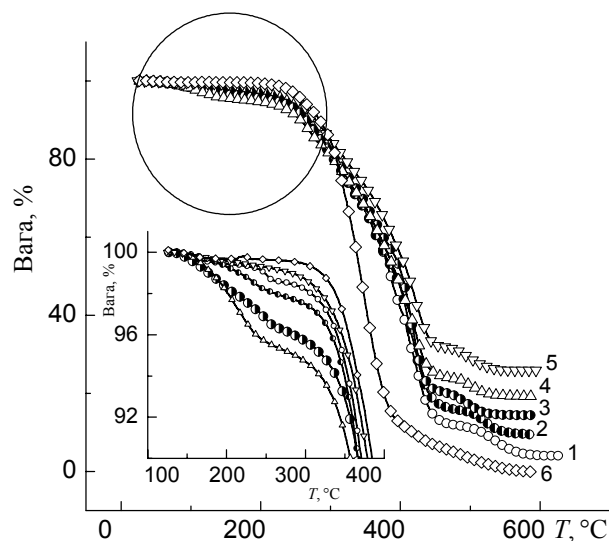


Рис. 4. Криві ТГА композицій ПУС/РС із вмістом: 10 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4), 50 % мас. неорганічної складової (5) і ПУС (6)

негативно заряджених ділянках поверхні з утворенням нейтральних комплексів, координуючи надалі атоми кисню силанольних груп і атоми кисню молекул води, які пов'язані з поверхнею, утворюючи таким чином координаційний зв'язок між частинками. Між двома частинками може сформуватися низка місткових зв'язків. Автор [15] припускав взаємодію між глобулами завдяки утворенню силоксанових зв'язків між ними та димерами. Як стверджується в роботах [15, 27], 3–4 сусідні глобули можуть оточити центральну та утворити тривимірний просторовий каркас. У лужному середовищі більша частина димерів розташована торцем щодо поверхні глобули, менша – плазом. Частина димерів стає містковими зв'язками між глобулами, а інша – розташовується на поверхні глобули.

Істотно, що обидва види димерів, і місткові, і поверхневі, містять значну кількість натрію. В містках може бути до чотирьох катіонів натрію, а в поверхневих димерах – до п'яти.

Вірогідно, поверхневі катіони  $\text{Na}^+$  при взаємодії з вугільною кислотою (продуктом взаємодії оксиду вуглецю і води), утворюють карбоксилати, які разом з каталізатором ДБДЛО здатні формувати селективну каталітичну систему, що сприяє частковій тримеризації ізоціанатних груп навіть за кімнатної температури, утворюючи тривимірні просторові структури (піки за 1712 і 1410  $\text{cm}^{-1}$ ).

Термоокиснювальну деструкцію зразків ОН композитів ПУС/РС із вмістом 5, 10, 20, 30 і 50 % мас. РС, а також індивідуального ПУС досліджували методом термогравіметрії. На кривих ТГА залежності втрати маси від температури ОН систем, наведених на рис. 4, можна виділити в кілька температурних областей. Так, у температурному діапазоні 100–150 °С в зразках із

вмістом 10–40 % мас. неорганічної складової втрати маси, вочевидь, пов'язані з видаленням зі зразків залишків незв'язаної води. В температурному інтервалі 150–250 °С, імовірно, починається деструкція органічної складової. Зауважимо, що для ПУС, отвердіння якого відбувалося без наявності в системі неорганічної складової, а тільки води, та для композиції із вмістом 50 % мас. РС спостерігається подібна поведінка ТГА кривих, яка, проте, відмінна від такої для зразків із вмістом 10–40 % мас. РС. Для цих зразків не спостерігаємо втрати маси за температури 100–150 °С, пов'язаної з виділенням незв'язаної води, а температури початку деструкції, приблизно 5 % втрат маси, близькі: 260 і 245 °С відповідно. Імовірно, за таких складів відбувається обернення фаз в ОН композиті: органічної та неорганічної складових. При цьому поведінка і властивості уретанової складової стають подібними до таких самого ПУС.

Інші композиції за майже таких температур (243–247 °С) початку деструкції демонструють більшу втрату маси: наприклад, до 10 % для зразка із вмістом 40 % мас. РС.

Наступний інтервал температур, який заслуговує на увагу і наприкінці якого (388–410 °С) досліджувані зразки, крім ПУ, втрачають від 50 до 65 % своєї маси лежить у межах 250–410 °С. ПУ в цьому температурному інтервалі втрачає до 80 % маси. Суттєво те, що ізоціанурати значно більш термостійкі, ніж поліуретани. Так, уретановий ланцюг рветься вже за температури 150–200 °С, в той час як термічна деструкція ізоціанурату починається тільки за температурі 300 °С [13].

За температури 450–650 °С відбувається видалення зв'язаної кристалогідратної води та процес подальшої карбонізації органічної складової.

На рис. 5 наведено залежність маси залишку продуктів деструкції від вмісту неорганічної складової.

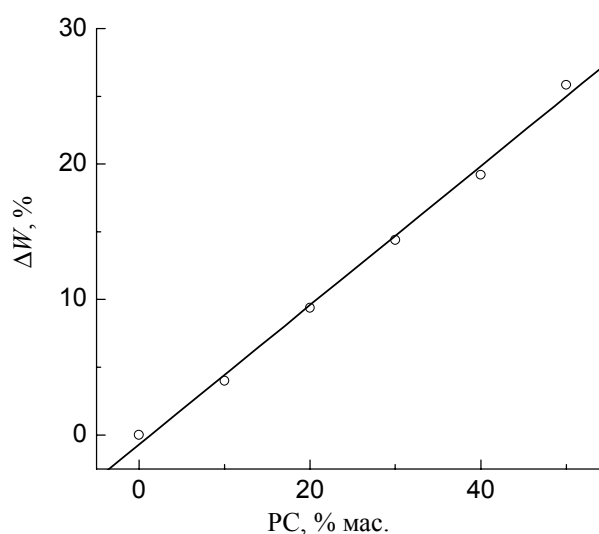


Рис. 5. Залежність маси залишку продуктів деструкції композицій ПУС/РС від вмісту РС

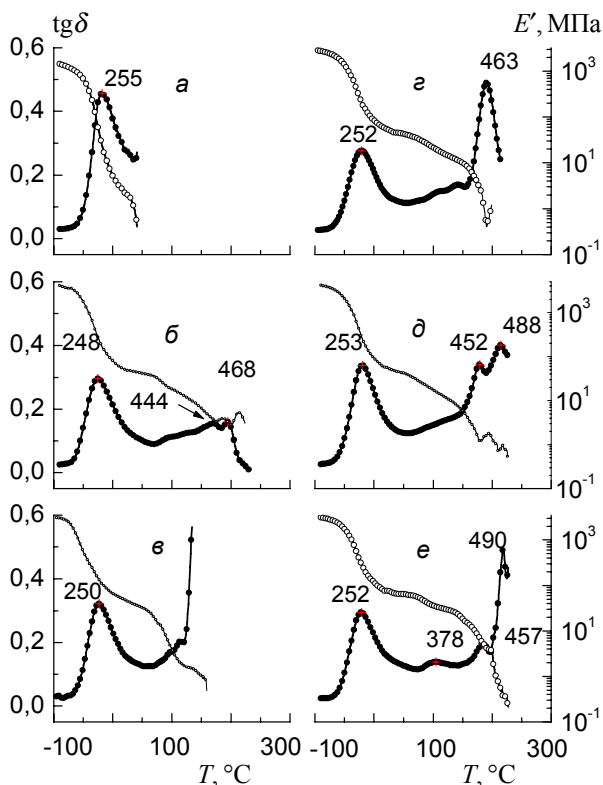


Рис. 6. Температурні залежності модуля пружності і коефіцієнта механічних втрат ПУС (а) та ОН композицій з вмістом: 10 (б); 20 (в); 30 (д); 40 (е) і 50 % силікану натрію (є)

Слід зауважити, що значення залишку маси, наведені на рис. 5, добре узгоджуються з розрахованими. Для розрахунку брали значення концентрації РС, враховуючи те, що сумарна кількість вільної та зв'язаної води становить 60 %.

Зауважимо також, що зі збільшенням РС у зразках деструкція за температури, вищої за 260 °С, відбувається тим повільніше, чим більший вміст неорганічної складової.

Отже, системи з вмістом 10 і 20 % неорганічної складової РС цілком стабільні за температури до 250 °С. Це зумовлено переважним вмістом триізоціануратних і сечовинних фрагментів (рис. 2, 3) – більш стійких сполук, порівняно з поліуретанами [28].

В'язкопружні властивості (модулі пружності та втрат) ОН систем із вмістом 5, 10, 20, 30, і 50 % мас. РС, а також індивідуального ПУ у широкому інтервалі температур, що дають змогу оцінити особливості хімічної будови та морфології матеріалу в цілому, вивчали із застосуванням методу ДМА [29].

На рис. 6 наведено температурні залежності динамічного модуля пружності ( $E'$ ) та тангенса кута механічних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) модельних ОН композицій з різним вмістом РС.

Наведені на рисунку залежності вказують на те, що досліджені ОН композиції мають складну багаторівневу морфологію, про що свідчить наявність, крім

основного, в інтервалі температур від -90 до +20 °С,  $\alpha$ -релаксаційного переходу, зумовленого кооперативним рухом олігоетерної складової, притаманного поліуретанам, та який відповідає переходу системи зі склоподібного у високоеластичний стан, кількох додаткових температурних переходів в області температур, вищих за температуру склування. На залежності  $E'$  вони проявляються у вигляді плато, а на залежності  $\text{tg}\delta$  – у вигляді піків. При цьому кількість переходів залежить від вмісту неорганічної складової: найбільше спостерігаємо для композиції за співвідношення 90/10, а найменше – для такої за співвідношення 50/50 органічної та неорганічної складових.

Слід зауважити, що максимум піка на залежності  $\text{tg}\delta-T$ , тобто температура склування для всіх ОН композицій, порівняно з вихідною уретансечовиною, зсувається на декілька градусів в область мінусових температур, а його інтенсивність залишається, практично, сталою незалежно від складу. Такий зсув при дослідженні поліуретановмісних композицій, в багатьох випадках пов'язують з поглибленням мікрофазового розшарування, 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 фазовоподіленних бінарних полімерних систем наявність такого переходу, як правило, асоціюється з утворенням міжфазових областей. Для досліджуваних систем їхнє походження може бути зумовлено формуванням на межі поділу фаз адсорбованого на поверхні частинок неорганічної фази шару полімеру, утвореного завдяки водневим зв'язкам між карбоксилем і NH-групами органічної складової із силосановими  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  і силанольними  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групами неорганічної фази. При цьому ймовірно також утворення структур, які спостерігали автори роботи [30] та які являють собою інкапсульовані в полімерну оболонку частинки РС, так звані «core-share» структури, з'єднані між собою ковалентними або водневими зв'язками.

В інтервалі температур 150–250 °С на наведених залежностях спостерігаємо також високотемпературні переходи. З літературних джерел [31, 32] відомо, що наявність у структурі полімерної сітки ізоціануратних циклів веде до прояву на температурних залежностях в'язкопружних характеристик, зокрема на залежності  $\text{tg}\delta$ , пов'язаних з ними високотемпературних релаксаційних переходів.

Отже, слушно стверджувати, високотемпературні переходи зумовлені наявністю в структурі уретансечовинної складової ОН систем триізоціануратних циклів.

Для перевірки припущення стосовно утворення неорганічною складовою неперервних просторових структур був проведений такий експеримент. Зразки однакової площі (приблизно  $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ ) ОН системи

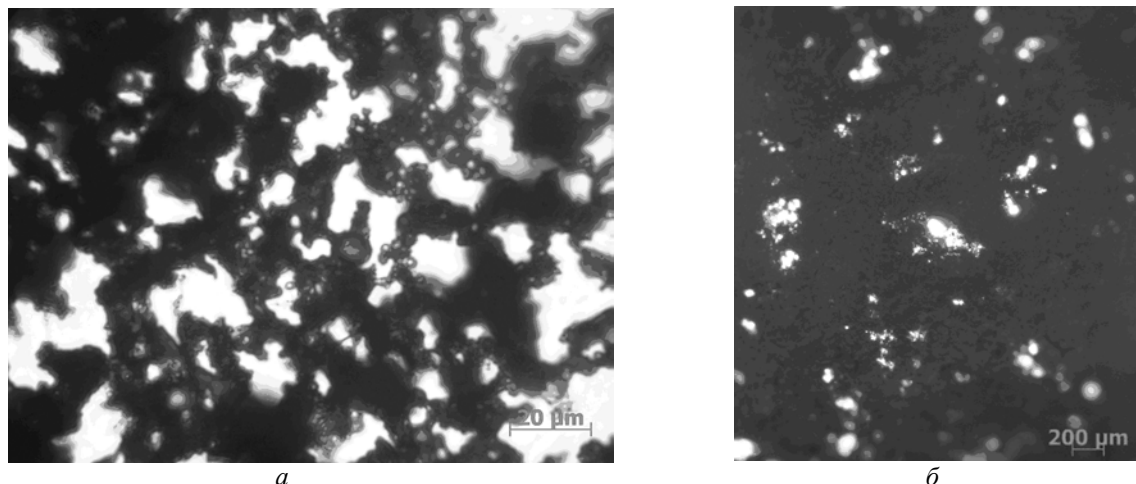


Рис. 7. Зображення неперервних просторових структур, утворених неорганічною складовою внаслідок піролізу зразків ОН систем із вмістом: 10 (а) та 40 % РС (б)

з різним вмістом РС розміщували на скляних пластинах і піддавали температурній обробці за температури 700 °С впродовж 3 год. Після піролізу органічну складову видаляли, а неорганічна залишалася на склі. На рис. 7а, б наведено результати, отримані методом ТОМ. Добре видно, що неорганічна складова зразків утворює прозору комірчасто-сітчасту структуру на кшталт сітки різної щільності та топології залежно від її вмісту в системі. Як видно з рисунка, вона складається зі зв'язаних між собою дискретних утворень сферичної форми, які утворюються в результаті поліконденсації РС. Зі збільшенням вмісту РС у композиції щільність сітчастої структури зростає, перетворюючись на практично непрозору.

Отже, на підставі отриманих результатів можна

зробити такі висновки: по-перше, при формуванні органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію та макродізоціанату одночасно з реакцією утворення уретан-сечовин у процесі структурування органічної складової відбувається циклотримеризація ізоціанатних груп та утворюються політризоціануратні фрагменти, як додаткові вузли зшивання тривимірної органічної сітки; по-друге, наявність у структурі композиту ізоціануратних циклів веде до появи на температурних залежностях в'язкопружних функцій додаткового релаксаційного переходу в області 150–250 °С; по-третє, неорганічна фаза може, залежно від її вмісту, утворювати неперервні просторові структури різної топології та морфології.

## Література

1. Давиденко В.В., Будзинская В.Л., Сировець А.П., Іщенко С.С., Лебедев Е.В. // Полімер. журн. – 2006. – 28, №1. – С. 63-68.
2. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедев Є.В., Давиденко В.В., G. Voiteux, G. Seytre // Полімер. журн. – 2009. – 31, №1. – С. 51-57.
3. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедев Є.В., Іщенко С.С. // Полімер. журн. – 2007. – 29, №2. – С.100-105.
4. Лебедев Є.В., Іщенко С.С., Будзінська В.Л. // Полімер. журн. – 2005. – 27, №1. – С.51-54.
5. Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедев Є.В., Мамуня Є.П. // Полімер. журн. – 2009. – 31, №4. – С.367-371.
6. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедев Є.В., Іщенко С.С., Паращенко І.М. // Полімер. журн. – 2008. – 30, №1. – С. 37-42.
7. Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С., Несін С.Д., Будзінська В.Л. // Полімер. журн. – 2006. – 28, №1. – С.11-16.
8. Гончарова Л.А., Бровко О.О., Штомпель В.І., Сергеева Т.А., Карабанова Л.В., Сергеева Л.М., Кочетов О.О., Святина А.В. // Полімер. журн.-2007.- 29, №4.-С.271-280
9. Saunders and Frisch, Polyurethanes: Chemistry and Technology.- New York, 1962, -470 p.
10. Композиционные материалы на основе полиуретанов. –Москва: Химия, 1982.- 240 с.
11. Торопцева А.И., Белгородская В.М., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 417 с.
12. Нізельський Ю.М., Мніх Н.В., Козак Н.В. // Наукові записки. Нац. ун-т «Києво-Могилянська академія».- 2003. - 21. - С. 32-45.
13. Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Успехи химии.- 1972.- **XLI**, № 9.- С. 1672-1695.
14. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. // Успехи химии.- 1985.- **LIV**, № 11- С. 1866-1898
15. Айлер Р. Химия кремнезема.-М.: Мир, 1982. - Ч.1. – 416 с.
16. Курпичников П.А., Зенитова Л.А., Бакирова И.Н.//

- Бутлеровские сообщения. - 1999. - № 1. - С. 57-60.
17. *Arafa I., Fares M., Varham A.* // *Europ. Polymer J.*-2004.- **40**.- P. 1477-1487.
18. *Жихарева Н. А., Григорьева С. В., Бакирова И. Н., Зенитова Л. А., Маклаков Л.И.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* -1990. - **32**, № 4. - С. 288-292.
19. *Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Кузнецова Л.М., Ягунд Э.М., Фахрутдинова В.Х.* // *Изв. Каз.ГАСУ.*-2011. - № 2 (16). - С. 224-228.
20. *Преч С, Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных.-М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний.- 2006. – 436 с.
21. *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Жидкое и растворимое стекло.-Санкт-Петербург: Стройиздат, Спб., 1996. - 216 с.
22. *Efimov A.M, Pogareva V.G.* // *J. of Non-Crystalline Solids.*- 2000. - **275**, №2. - P. 189-198.
23. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. - Л.: Наука, 1968. – 348 с.
24. *Андрианов К.А.* Кремнийорганические соединения. – М.: Госхимиздат, 1955. - 520 с.
25. *Nemilov S.V.* Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo: CRC Press, 1995.
26. *Harman H.C.* // *Naturforsch.*-1974. - **29B**, № 7/8. - P. 495-499.
27. *Гребенюк А.Г., Кравченко А.А., Лобанов В.В.* // *Фізика і хімія твердого тіла.* - 2009. – **10**, № 4. - С. 833-847.
28. *Starovoitova I.A., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Kuznetsova L.M., Yagund E.M.* // *Izvestija KGASU.* – 2009. - № 2(12). – P. 269-273.
29. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. – 312 с.
30. *Castelvetro V., Ciardelli F., De Vita C.* // *Macromol. Rapid Com.* – 2006. – **27**, № 8. – P. 619-625.
31. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
32. *Аскадский А. А., Сузов Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Макарова Л.И., Жданов А.А., Маршалкович А.С., Радченко Л.Г.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -1990. - **32**, № 7. - С. 1517-1534.

*Надійшла до редакції 13 листопада 2012 р.*



## Особенности формирования и свойства органо - неорганических систем на основе силиката натрия

*А.А. Бровко, Л.А. Горбач, Е.Д. Луцик, Л.М. Сергеева, Е.В. Лебедев*

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

*Синтезированы органо-неорганические системы на основе силиката натрия и макродиизоцианата. Методами ИК-спектроскопии, ДМТА, ТГА и трансмиссионной оптической микроскопии исследованы особенности формирования, структуры и свойств полученных систем. Обнаружено, что при формировании системы одновременно с реакцией образования уретан-мочевин в процессе структурирования органической составляющей происходит реакция циклотримеризации изоцианатных групп. Показано, что наличие в структуре композита изоциануратных циклов ведет к появлению на температурных зависимостях вязкоупругих функций дополнительного релаксационного перехода.*

**Ключевые слова:** органо-неорганические системы, силикат натрия, циклотримеризация, изоциануратные циклы, вязкоупругие свойства.

## Peculiarities of formation and properties of organic - inorganic systems based on sodium silicate

*O.O. Brovko, L.A. Gorbach, O.D. Lutsyk, L.M. Sergeeva, E.V. Lebedev*

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

*Sodium silicate and diisocyanate based organic-inorganic systems were synthesized. Their formation, structure, and properties were studied by means of IR-spectroscopy, DMA, TGA, and transmission optical microscopy. During structuring of organic-inorganic composite obtained the isocyanate groups cyclotrimerization was found to take place simultaneously with urea-urethanes formation reaction. It was shown that the formation of isocyanurate cycles in composite structure resulted in emergence of additional relaxation transition in temperature dependences of viscoelastic functions.*

**Key words:** organic-inorganic systems, sodium silicate, cyclotrimerization, isocyanurate cycles, viscoelastic functions.