

УДК 54-126:678.664:678.01:678.686

Л.Н.Ященко, Т.Т.Годосийчук, В.Н.Терещенко, Г.Я.Менжерес

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ -ГРУППИРОВКАМИ**

Методом ИК-спектроскопии и пиролизической масс-спектрометрии изучены особенности формирования наноструктурированных полиоксипропиленгликолей (нПОПГ) золь–гель методом. Показано, что в зависимости от количества введенного тетраэтоксисилана образуются как полисилоксановые структуры в полиэфирной матрице, так и кремнийсодержащий полиэфир. На основе нПОПГ синтезированы наноструктурированные эпоксиуретановые олигомеры (нЭУО). Методом жидкостной хроматографии исследованы молекулярно-массовые характеристики исходного и наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров и их изменение в зависимости от количества введенного тетраэтоксисилана.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последние годы особое внимание исследователей и практиков привлекают органо-неорганические полимеры, объединяющие свойства двух материалов — неорганической сетки оксида металла и органического полимера. Для получения органо-неорганических полимеров наиболее широко применяется золь–гель метод [1—3]. Золь–гель процессы, заключающиеся в последовательном проведении реакций гидролиза и конденсации алкоксидов металлов, широко используются для получения многих так называемых сеткообразующих оксидов кремния. Введение образующейся пространственно-сшитой неорганической сетки с металл-кислородными связями в органические полимерные матрицы приводит к созданию наноматериалов с ценным комплексом свойств [4—7]. Золь–гель метод относится к достаточно экономичным и легкополучным в экологическом отношении методам, прост в реализации, базируется на доступном и разнообразном сырье. Технологические операции, необходимые для проведения синтеза, достаточно просты [8, 9]. В то же время физико-химические процессы, протекающие в золь–гель системах, представляются крайне сложными и изучение их особенностей весьма актуально, так как позволяет определить пути регулирования свойств нанокомпозитов на их основе.

В этом плане исследование эпоксиуретановых систем, широко используемых при разработке функциональных композиционных мате-

риалов, представляет значительный интерес. В настоящей работе рассматриваются особенности формирования эпоксиуретановых систем, модифицированных тетраэтоксисиланом, что дает представление о механизме образования наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО). Одним из первых этапов является синтез наноструктурированных полиоксипропиленгликолей как исходных продуктов получения нЭУО.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Объектами исследования в данной работе были наноструктурированные полиоксипропиленгликоли (нПОПГ), включающие поликомплекс макромолекул с ультрамалыми неорганическими частицами, а также наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО) на их основе. Для получения нПОПГ проводили реакцию гидролиз–конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС,  $\rho = 0.933 \text{ г/см}^3$ ) в полиоксипропиленгликоле (ПОПГ) молекулярной массой 1000 при соотношении ТЭОС :  $\text{H}_2\text{O} = 1:4$ , температуре  $25^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании в течение 24 ч. В качестве катализатора гидролиза использовали соляную кислоту ( $\text{pH} \sim 1.5\text{—}2.0$ ). После окончания реакции ПОПГ со сформированным золем вакуумировали для удаления побочных продуктов. Содержание ТЭОС составило 0.01—20.0 % мас. (0.005—10.0 % мас. в пересчете на  $\text{SiO}_2$ ). Эпоксиуретановые олигомеры были получены взаимодействием синтезированного нанонаполненно-

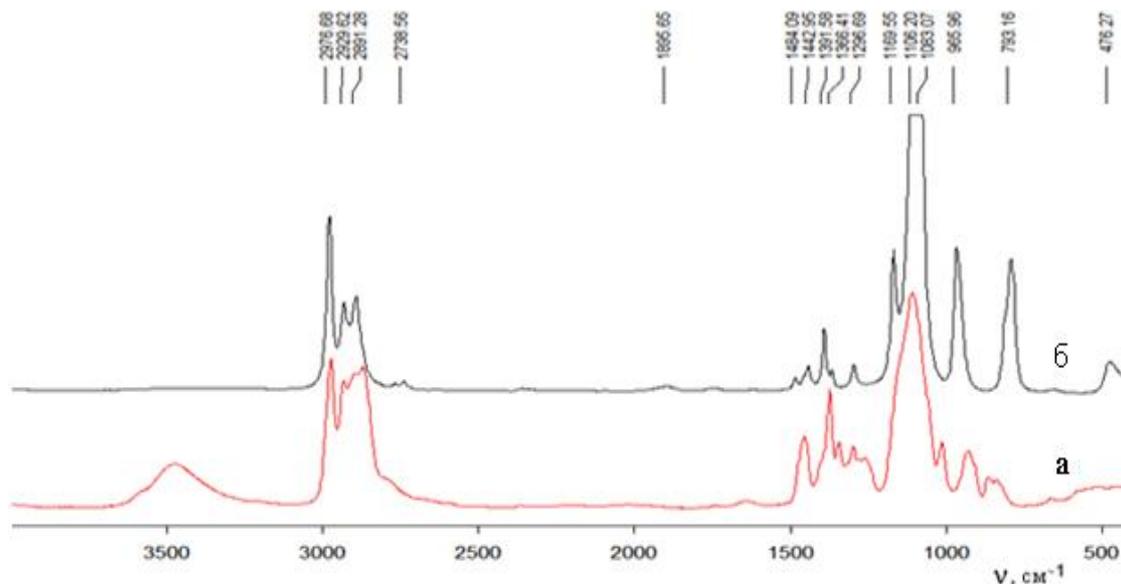


Рис. 1. ИК-спектры исходных компонентов: *a* — ПОПГ; *б* — ТЭОС.

го ПОПГ и толуиленидиизоцианата с дальнейшим добавлением эпоксидной смолы ЭД-20.

Для исследования процессов, протекающих при формировании в ПОПГ золя, методом ИК-спектроскопии были проанализированы системы ПОПГ : ТЭОС = 1:4 и ПОПГ : ТЭОС = 4:1, а также исходные компоненты и определено их взаимное влияние. Исследования проводили на Фурье-спектрометре (фирмы Bruker, Германия) [10].

Структурные изменения в наполненных ПОПГ изучены методом пиролизической масс-спектрометрии (ПМС): исследовали исходный и наполненные ПОПГ (отвакуумированные). Изучение состава летучих продуктов проводили с использованием пиролизной ячейки [11], подключенной к анализатору масс-спектрометра МХ-1321, обеспечивающему определение компонентов газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1—4000. Образцы нагревали до 400 °С при программированной скорости нагрева ( $6 \pm 0.1$ ) °С/с. Интенсивность выделения летучих продуктов выражали в условных единицах.

Исследование молекулярно-массовых характеристик олигомеров проводили на комплексе оборудования для жидкостной хроматографии фирмы Du Pont США. Данные по изменению ММР для исследованных образцов представлены двумя видами рисунков [12]. На одном — кривые ММР, на другом — разности между со-

держанием данной фракции в наноструктурированном и в исходном образцах. При этом на приведенных зависимостях  $\Delta P, \% - \lg M_w$  положительные значения ММР — процентное содержание фракций в исходном олигомере, отрицательные — процентное содержание фракций в наноструктурированном олигомере.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** На рис. 1 приведены ИК-спектры исходных компонентов — ПОПГ (*a*) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) (*б*).

Как видно из рис. 1, *a*, в высокочастотном диапазоне спектра ПОПГ наблюдается широкая полоса валентных колебаний  $\nu$  связанных ОН-групп с максимумом при  $3480 \text{ см}^{-1}$ . Полосы

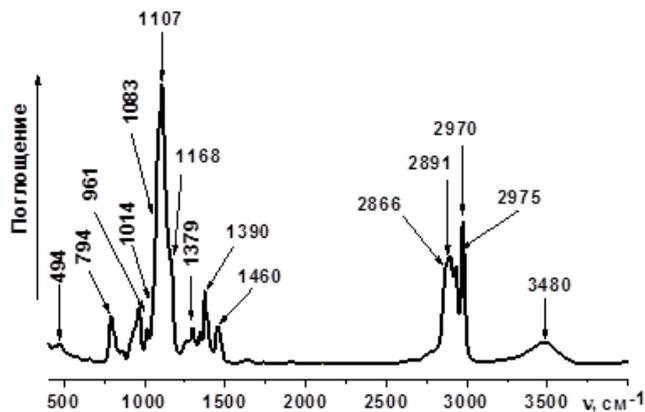


Рис. 2. ИК-спектры исходной смеси ПОПГ : ТЭОС = 1:4.

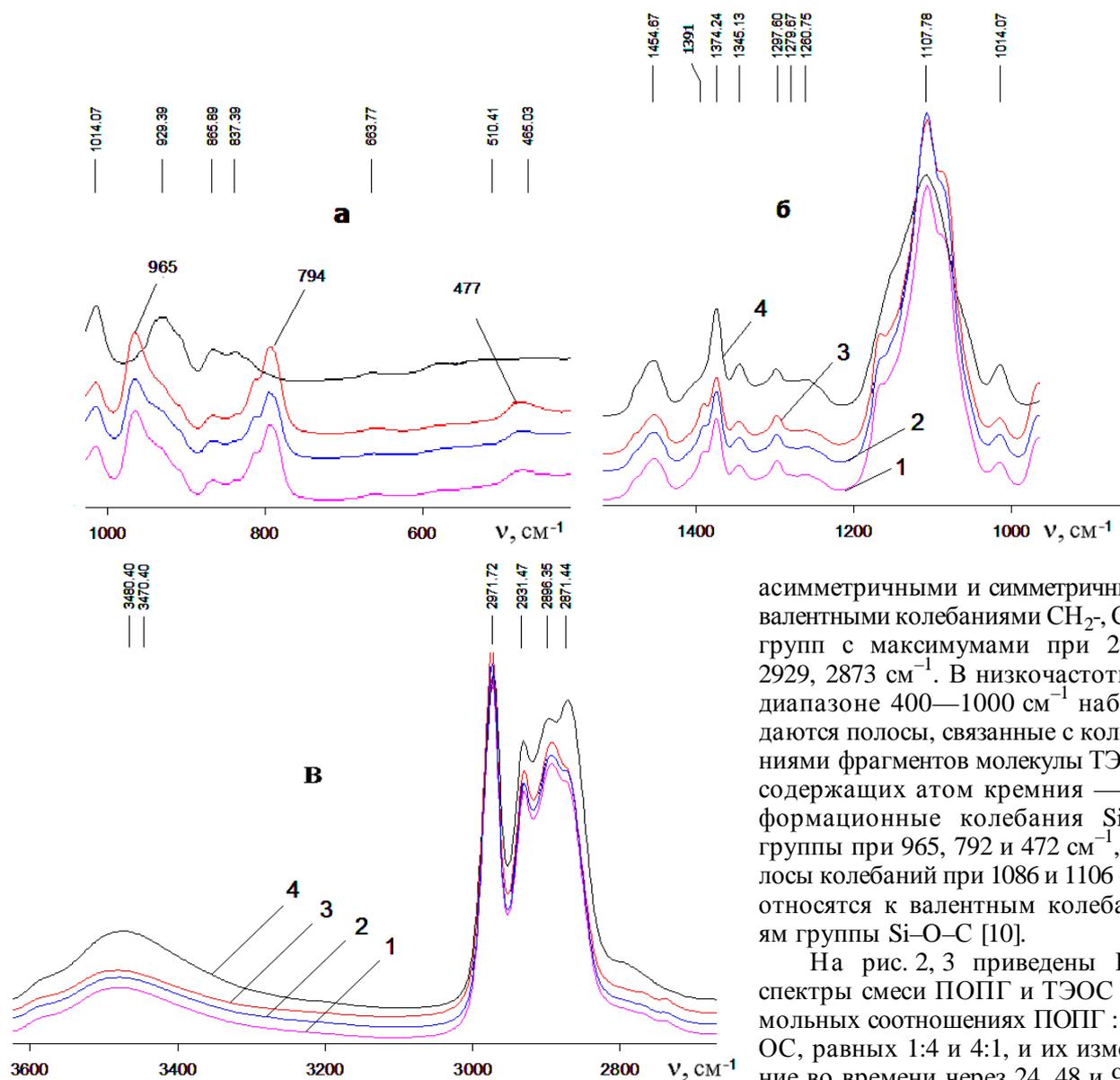


Рис. 3. ИК-спектры изменения смеси ПОП : ТЭОС = 1:4 во времени: 1 — 0, 2 — 24, 3 — 48, 4 — 96 ч.

поглощения при 2974, 2930 и 2893  $\text{см}^{-1}$  отнесены к валентным асимметричным и симметричным колебаниям  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп. В диапазоне спектра 1400 — 1460  $\text{см}^{-1}$  регистрируются деформационные колебания этих же групп, в диапазоне 750—1170  $\text{см}^{-1}$  — полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ - и  $\nu(\text{C}-\text{C})$ -связей.

Спектр ТЭОС (рис. 1, б) характеризуется

асимметричными и симметричными валентными колебаниями  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп с максимумами при 2971, 2929, 2873  $\text{см}^{-1}$ . В низкочастотном диапазоне 400—1000  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы, связанные с колебаниями фрагментов молекулы ТЭОС, содержащих атом кремния — деформационные колебания  $\text{Si}-\text{O}$ -группы при 965, 792 и 472  $\text{см}^{-1}$ , полосы колебаний при 1086 и 1106  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям группы  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  [10].

На рис. 2, 3 приведены ИК-спектры смеси ПОПГ и ТЭОС при мольных соотношениях ПОПГ : ТЭОС, равных 1:4 и 4:1, и их изменение во времени через 24, 48 и 96 ч. Необходимо отметить, что ИК-спектр исходной смеси (ПОПГ : ТЭОС = 1:4), зарегистрированный сразу после перемешивания, представляет собой суперпозицию двух спектров ПОПГ и ТЭОС.

Из рис. 2 видно, что полосы поглощения ИК-спектра ПОПГ практически полностью перекрывают полосы спектра ТЭОС. Поэтому о характере взаимодействия ПОПГ и ТЭОС мы судили, анализируя изменения интенсивности полос поглощения в ИК-спектре ПОПГ. Полосы поглощения, относящиеся к ИК-спектру ТЭОС,

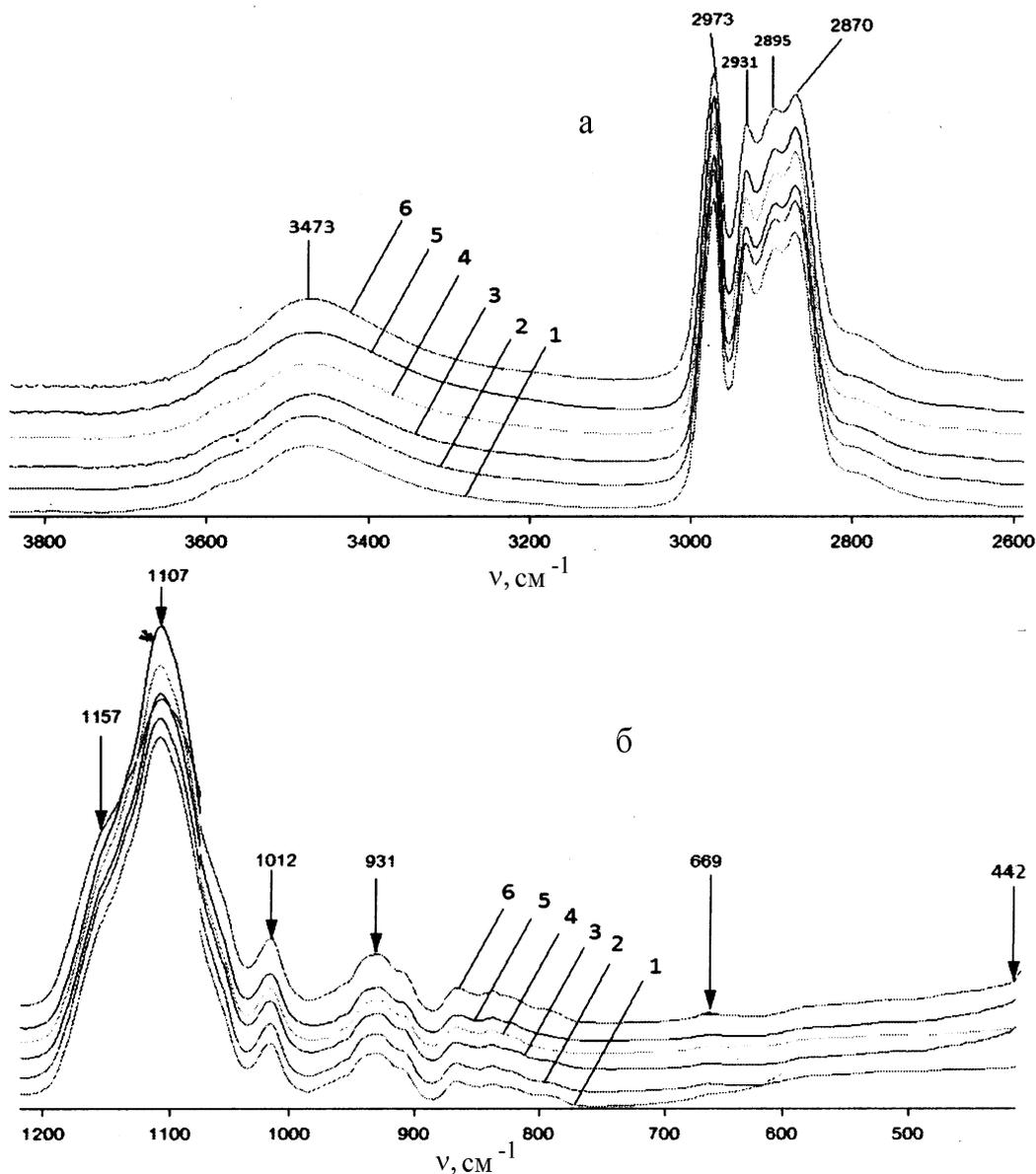


Рис. 4. Изменения ИК-спектров смеси ПОГГ : ТЭОС (4:1):  
 1 — 0; 2 — 2; 3 — 6; 4 — 11; 5 — 24; 6 — 96 ч.

проявляются только в трех областях спектра смеси: в низкочастотном диапазоне спектра ( $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ) при  $494$ ,  $794$  и  $961\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к различным положениям и заместителям при Si-O-группе, в диапазоне  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  видны полосы незначительной интенсивности с максимумами при  $1168$ ,  $1083$  и  $1107\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к колебаниям Si-O- и C-O-групп ПОГГ и ТЭОС. Рядом с полосой поглощения  $1374\text{ см}^{-1}$ , отнесенной к деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ ,

$\text{CH}_3$ -групп ПОГГ, появляется полоса незначительной интенсивности с максимумом при  $1390\text{ см}^{-1}$ , связанная с деформационными колебаниями  $\text{CH}_3$ -групп в ТЭОС.

Следует также обратить внимание на уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний OH-групп при  $3480\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре смеси, а также незначительное перераспределение интенсивности полос в диапазоне валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп ( $2600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ),

что связано с присутствием в смеси ТЭОС.

Значительные изменения в интенсивностях полос поглощения в спектре смеси наблюдали после ее выдерживания в течение 24, 48 и 96 ч. Для большей детализации в перераспределении интенсивности полос на рис. 3 выделены фрагменты спектров реакционной смеси в двух диапазонах длин волн.

В процессе выдерживания смеси интенсивность полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп увеличивается (рис. 3 в), при этом максимум смещается к  $3470\text{ см}^{-1}$ , что, по-видимому, связано как с образованием Si–ОН-групп и этанола, так и с усилением водородного взаимодействия в системе. Наблюдается также рост интенсивности полос поглощения при  $2931$  и  $2896\text{ см}^{-1}$  и их смещение относительно спектра исходной смеси, что связано с валентными колебаниями  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп ТЭОС. При этом увеличивается интенсивность полосы при  $2871\text{ см}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп) в ИК-спектре ПОПГ).

В процессе выдерживания смеси исчезает полоса деформационных колебаний  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ - и валентных колебаний СН-групп ТЭОС при  $1391$  и  $965\text{ см}^{-1}$  соответственно, что подтверждает процесс гидролиза, изменяется полоса валентных колебаний Si–ОН-групп ТЭОС при  $1168\text{ см}^{-1}$ , расширяется контур ИК-полосы при  $1107\text{ см}^{-1}$ , что связано с образованием Si–O–Si-группировок (рис. 3 а, б).

Анализируя изменения в ИК-спектрах реакционной смеси ПОПГ+ТЭОС, приходим к выводу, что между этоксигруппами ТЭОС и гидроксильными группами ПОПГ наблюдается взаимодействие, которое приводит к образованию химических связей между органической и неорганической составляющими.

Иной характер изменения спектральных характеристик смеси ПОПГ и ТЭОС мы наблюдаем при мольном соотношении ПОПГ : ТЭОС, равном 4:1, в различные промежутки времени. Спектры смеси представлены на рис. 4. Как видно, ИК-спектр исходной смеси, зарегистрированный сразу после перемешивания, как и в случае ПОПГ : ТЭОС = 1:4, представляет собой суперпозицию двух спектров ПОПГ и ТЭОС. На протяжении 96 ч выдерживания смеси характер ИК-спектров практически не изменился, что свидетельствует о том, что при введении малого количества ТЭОС реакция между этоксигруппами

ТЭОС и гидроксильными группами ПОПГ происходит значительно медленнее.

С учетом таких особенностей взаимодействия ПОПГ и ТЭОС для гидролиза ТЭОС использовали воду и соляную кислоту в качестве катализатора гидролиза ( $\text{pH} \sim 1.5\text{—}2.0$ ) при соотношении ТЭОС: $\text{H}_2\text{O}$ =1:4. ПОПГ со сформированным золем вакуумировали для удаления побочных продуктов реакции. На рис. 5 приведены фрагменты ИК-спектров нПОПГ. Как видно из рисунка, при введении 0.01—20.0 % ТЭОС с увеличением содержания наполнителя полоса поглощения с максимумом при  $3473\text{ см}^{-1}$  смещается до  $3467\text{ см}^{-1}$  (кривая 5), что может быть свидетельством увеличения энергии водородных связей в системе. В низкочастотном диапазоне ( $400\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 5, б) значительно увеличивается интенсивность полосы поглощения при  $1107\text{ см}^{-1}$ , что подтверждает образование Si–O–Si-группировок, и появляется полоса при  $442\text{ см}^{-1}$ , отвечающая за деформационные колебания Si–O-группы.

Для характеристики реакции гидролиз—конденсация были проанализированы изменения относительной интенсивности характеристических полос ( $\nu(\text{OH})$ ) в исходном и нПОПГ. В качестве полосы внутреннего стандарта была использована полоса в ИК-спектре с максимумом при  $2873\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к валентным колебаниям ( $\nu_s(\text{CH}_3)$  и  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ). При введении 0.01—5.0 % ТЭОС относительная интенсивность полосы поглощения  $\nu(\text{OH})$  увеличивается на 25.0—40.0 %, что свидетельствует о более полном прохождении реакции гидролиз—конденсация. При увеличении количества ТЭОС (10.0—20.0 %) относительная интенсивность полосы поглощения  $\nu(\text{OH})$  уменьшается и заметно изменяется контур данной полосы, что свидетельствует о возможном прохождении реакции переэтерификации с образованием кремнийсодержащего полиэфира.

Логично предположить, что введение Si–O–Si в молекулу ПОПГ должно приводить к изменению его термических характеристик, как результат структурной перестройки.

Анализ температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции исходного ПОПГ методом пиролитической масс-спектрометрии показывает, что его полное термическое разложение происходит

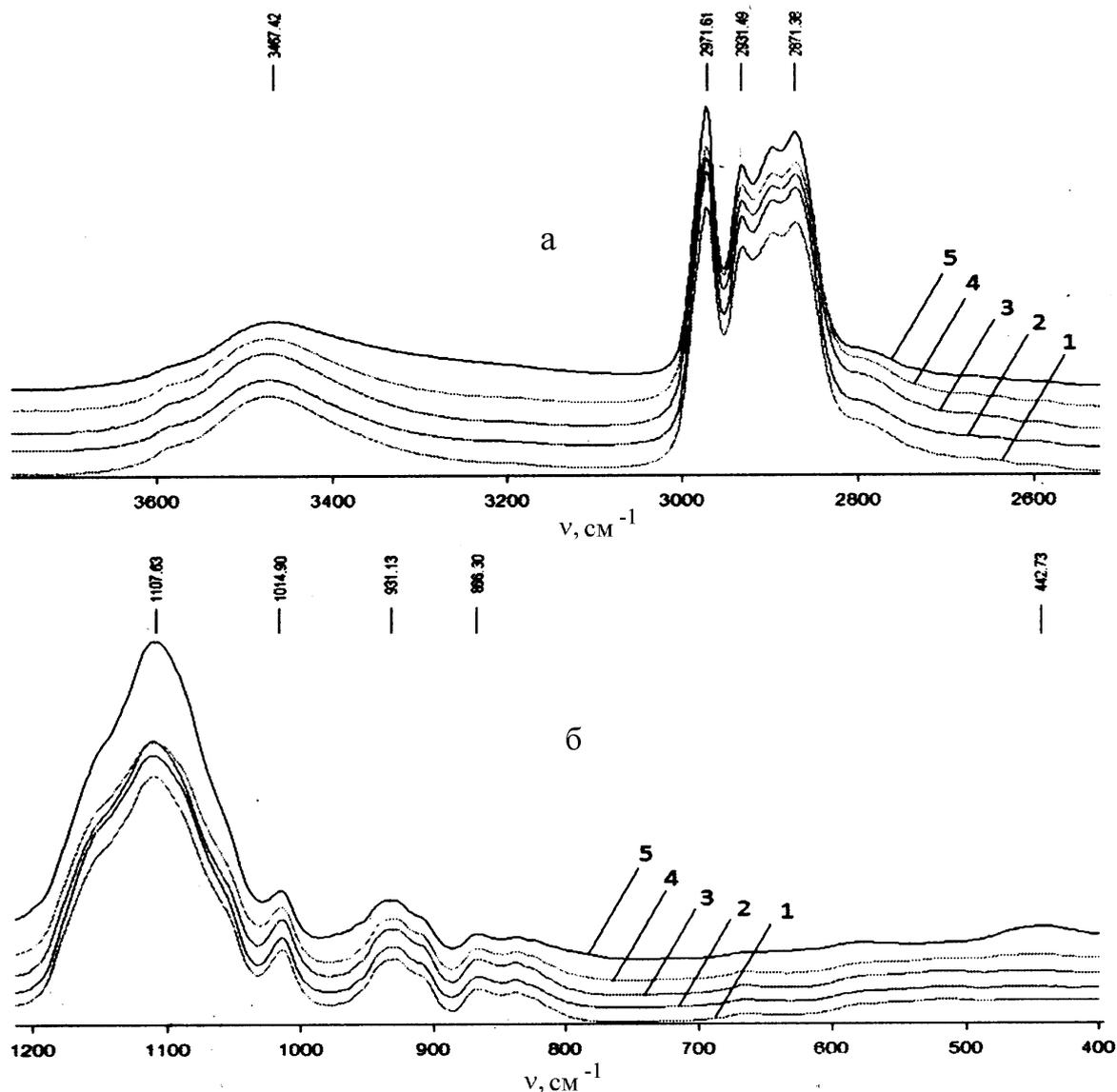


Рис. 5. Влияние количества тетраэтоксисилана на ИК-спектры нПОПГ:  
 1 — 0; 2 — 0.01; 3 — 1.0; 4 — 5.0; 5 — 20.0 % мас. ТЭОС.

в одну стадию при температуре 250 °С (рис. 6, кривая 1). Термическое разложение наполненных ПОПГ (рис. 6, кривая 2–4) происходит также в одну стадию, но со смещением на 50–100 °С в область более высоких температур и значительно более высокой (в 2.5–8 раз) величиной общего ионного тока. Расширяется и температурный интервал разложения наполненных ПОПГ: если для исходного ПОПГ область пика лежит в пределах 240–275 °С, то интервал разложения наполненных ПОПГ значительно

увеличивается. При этом навеска образца ПОПГ и содержание ПОПГ в наполненном образце, взятом для испытаний, эквивалентны.

Сравнение результатов, приведенных в табл. 1, показывает значительное увеличение (в 2–3 раза) числа ионных фрагментов, которые регистрируются в масс-спектре наполненных ПОПГ, по сравнению с масс-спектром ненаполненного, что свидетельствует об изменениях в структуре наполненных ПОПГ и согласуется с данными ИК-спектроскопии: появление в масс-спектрах фраг-

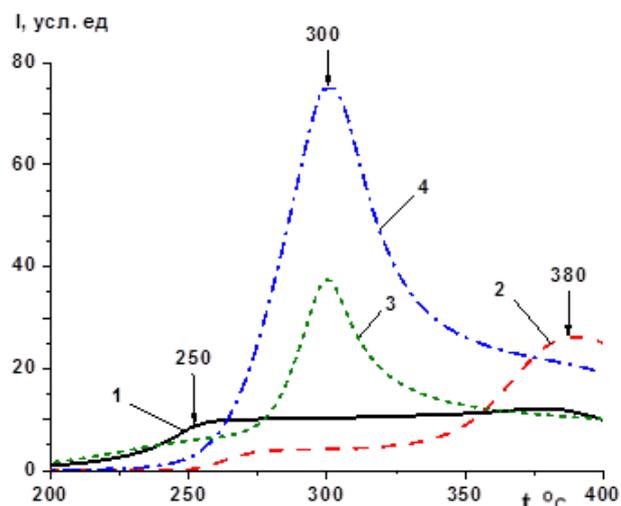


Рис. 6. Масс-спектры ПОПГ при разном содержании ТЭОС: 1 — 0; 2 — 0.01; 3 — 5; 4 — 10 % мас. ТЭОС.

ментов  $-\text{SiO}$ ,  $-\text{SiOH}$ ,  $-\text{SiOCH}$  — подтверждает образование полисилоксановых частиц в полиэфирной матрице и кремнийсодержащего полиэфира.

На основе полученных нПОПГ были синтезированы нЭУО и проанализированы методом жидкостной хроматографии: определены молекулярные характеристики исходного и нЭУО.

На рис. 7, а представлены кривые ММР для исходного и нЭУО в зависимости от содержа-

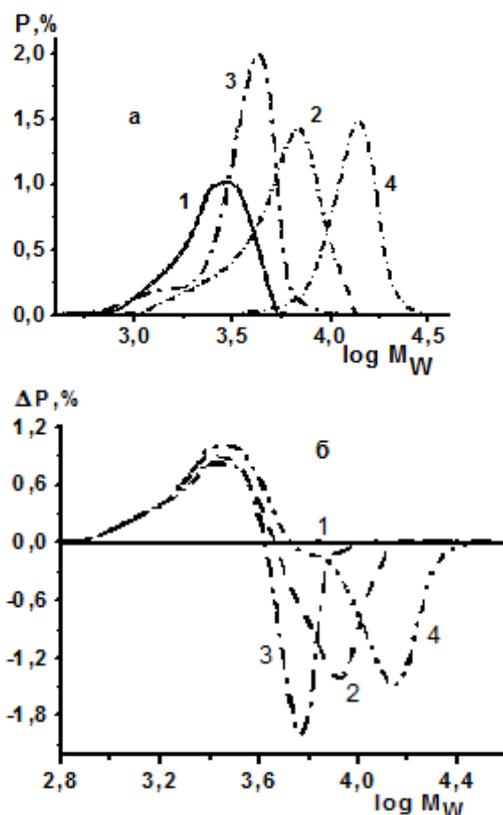


Рис. 7. Кривые ММР (а) и  $\Delta P$  (б) для исходного и нЭУО: 1 — 0; 2 — 0.001; 3 — 0.05; 4 — 2.0 % мас. ПСЧ.

#### Т а б л и ц а 1

**Вероятные структуры ионных фрагментов и интенсивность их выделения ( $I$ , усл. ед.) в масс-спектрах продуктов деструкции исходного и нПОПГ**

| $m/z$ | Ионный фрагмент                   | ПОПГ <sub>исх</sub> | ПОПГ+0.01   | ПОПГ+5.0    | ПОПГ+10.0   |
|-------|-----------------------------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|
|       |                                   | 250 °С              | % мас. ТЭОС | % мас. ТЭОС | % мас. ТЭОС |
|       |                                   | 380 °С              | 300 °С      | 300 °С      | 300 °С      |
| 17    | ОН                                | 57                  | 87          | 45          | —           |
| 18    | H <sub>2</sub> O                  | 1000                | 702         | 319         | 171         |
| 27    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>     | —                   | 398         | 156         | 161         |
| 28    | CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 211                 | 499         | 70          | 95          |
| 41    | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>     | 402                 | 678         | 404         | 321         |
| 43    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O   | 305                 | 941         | 1000        | 1000        |
| 44    | SiO                               | —                   | 83          | 150         | 177         |
| 45    | SiOH                              | —                   | 205         | 470         | 427         |
| 57    | SiOCH                             | —                   | 161         | 172         | 347         |
| 58    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O   | 298                 | 658         | 234         | 267         |
| 59    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH  | 798                 | 1000        | 718         | 704         |

ния полисилоксановых частиц (ПСЧ), на рис. 7, б — зависимости  $\Delta P$ , % —  $\lg M_w$ , позволяющие оценить изменение молекулярно-массовых характеристик ЭУО при его модификации. Как видно из рис. 7, а, основная молекулярная фракция для исходного олигомера проявляется на кривой ММР в виде одного широкого пика. При содержании 0.001 % мас. ПСЧ происходит существенное смещение максимума в область более высоких молекулярных масс, что является следствием дополнительного вклада полисилоксановой составляющей, образованной полисилоксановыми частицами. При увеличении содержания ПСЧ вид кривой ММР изменяется: от практически бимодальной ММР для ЭУО с 0.001 % мас. ПСЧ до высокого узкого пика для 2.0 % мас. Такое изменение

может быть обусловлено более полным превращением этокси групп ТЭОС с содержанием ПСЧ 0.001 % мас. и возможным протеканием реакции переэтерификации на стадии получения нПОПГ, что в дальнейшем позволило получить нЭУО с 2.0 % мас. ПСЧ с узким молекулярным распределением. Из рис. 7, б видна значительная разница между исходным и наноструктурированным ЭУО. Данные табл. 2 подтверждают это предположение.

Т а б л и ц а 2

**Молекулярно-массовые характеристики нЭУО**

| ММХ       | w(SiO <sub>2</sub> ), % мас. |       |      |      |      |      |       |
|-----------|------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|
|           | 0                            | 0.001 | 0.01 | 0.1  | 0.5  | 1.0  | 2.0   |
| $M_w$     | 2600                         | 6000  | 5200 | 6200 | 6500 | 7900 | 13000 |
| $M_n$     | 1900                         | 5200  | 4400 | 5800 | 5300 | 7000 | 12000 |
| $M_w/M_n$ | 1.37                         | 1.15  | 1.18 | 1.06 | 1.23 | 1.13 | 1.08  |

При содержании 0.001—0.5 % мас. ПСЧ увеличивается средневесовая молекулярная масса нЭУО по сравнению со средневесовой молекулярной массой исходного олигомера. Дальнейшее увеличение содержания ПСЧ до 2.0 % мас. приводит к значительному повышению молекулярной массы и уменьшению полидисперсности.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, при исследовании химических превращений в процессе синтеза наноструктурированных ПОПГ золь-гель методом установлено, что в зависимости от количества введенного тетраэтоксисилана происходит образование не только полисилоксановых структур в органической матрице, но и кремнийсодержащего полиэфира, что существенным образом влияет на структуру, молекулярные характеристики и свойства нЭУО на основе синтезированных нПОПГ.

**РЕЗЮМЕ.** Методом ІЧ-спектроскопії та піролітичної мас-спектрометрії вивчено особливості формування наноструктурованих ПОПГ (нПОПГ), одер-

жаних золь-гель методом. Показано, що в залежності від кількості введенного прекурсору (тетраетоксисилану) утворюються як полісилоксанові структури в поліефірній матриці, так і кремнійвмісний поліефір. На основі нПОПГ синтезовано наноструктуровані епоксиританові олігомери (нЕУО). Методом рідинної хроматографії досліджено молекулярно-масові характеристики вихідного та наноструктурованих епоксиританових олігомерів та їх зміна в залежності від кількості введенного тетраетоксисилану.

**SUMMARY.** Characteristics of the formation of nanostructured polyoxypropyleneglycol (nPOPG), obtained by sol-gel method, was investigated by IR-spectroscopy and pyrolysis mass-spectrometry. It was shown, that depending of amount of introduced precursor (tetraethoxysilane) formed silica-contained polyester and siloxane fragments in polyester matrix. Nanostructured epoxyurethane oligomers was synthesized on the base of nPOPG. Molecular characteristics of base and nanostructured epoxyurethane oligomers and their changes in depends of precursor content was investigated by liquid chromatography.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М: Химия, 2000.
2. Ласковенко Н.М., Терещенко Т.А. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 10. -С. 119—123.
3. Шилова О.А., Шилов В.В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2003. -1, вып. 1. -С. 9—85.
4. Srebnik S., Lev O. // J. Sol-Gel Science and Technology. -2003. -26, № 1—3.
5. Starosvetsky J.O., Starosvetsky E., Armon R. // Ceram. Int. -2008. -34. -P. 1443—1448.
6. Armon R., Starosvetsky J.O., Saadi I. // J. Sol-Gel Science and Technology. -2000. -19. -P. 289—292.
7. Avnir D., Coradin Th., Lev O., Livage J. // J. Mater. Chem. -2006. -16. -P. 1013—1030.
8. Seungcheol Yang, Jeong Hwan Kim, Jung Ho Jin, Byeong-Soo Bae // J. Polymer Science: Pt B: Polymer Physics. -2009. -47, № 8. -P. 756—763.
9. Jui-Ming Yeh, Chia-Tseng Yao, Chi-Fa Hsieh // Europ. Polymer J. -2008. -44, № 9. -P. 2777—2783.
10. Сигуа С., Хана Д. Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
11. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницкий В.И. и др. // Полімер. журн. -2005. -27, № 3. -С. 161—166.
12. Дударенко Г.В. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 2008.