

## ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОЗДАТНОГО МОДИФІКАТОРА НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОГО КОМПОЗИТУ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Досліджено вплив реакційноздатного олігоуретансемикарбазиду на процес структуроутворення в органо-неорганічному композиті на основі силікату натрію та поліізоціанату. Встановлено, що в результаті формування системи з уретановмісними олігомерами одержуємо розгалужений олігомер, який містить гнучкий поліетерний блок та більш жорсткі семикарбазидні групи. Будова реакційноздатного олігомеру впливає на процес формування структури органо-неорганічного кінцевого композиту, що в свою чергу забезпечує високі фізико-механічні властивості матеріалу. Так міцність при розтязі композиту, що містить модифікатор у чотири рази вища, аніж композиту без модифікатора. Деформація при цьому збільшується удвічі. Показано, що введення до системи сегментованого олігомеру сприяє формуванню більш щільної та однорідної структури композиту. Присутність модифікатора у системі приводить до зменшення розміру частинок силікату, які в таких системах формуються *in situ*. Зменшення розмірів частинок силікату приводить до збільшення площі контактів двох фаз (органічної і неорганічної), а отже формується щільна структура кінцевого матеріалу. Саме структура кінцевого композиту і визначає високі експлуатаційні параметри синтезованої системи. Наявність в складі органо-неорганічного композиту реакційноздатного модифікатора дозволяє вирішувати час тверднення системи від декількох годин до декількох хвилин.

**Ключові слова:** органо-неорганічний композит, структуроутворення, сегментований олігоуретан, реакційноздатний модифікатор, час тверднення.

### Вступ

Здатність комбінувати властивості органічних та неорганічних компонентів в унікальні матеріали виникла ще з початком розвитку індустріальної ери. Перші органо-неорганічні композити були одержані в лакофарбовій промисловості, де неорганічні пігменти диспергували в органічний компонент для отримання кращих механічних властивостей системи. Незважаючи на це концепція розвитку гібридних органо-неорганічних матеріалів з'явилася порівняно недавно з народженням неорганічного наносинтезу. В наш час розвиток та використання органо-неорганічних композитів (ОНК) набув неабиякого зростання в зв'язку з тим, що можливо одержати нові матеріали з неординарними властивостями, які виникають в результаті поєднання властивостей вихідних компонентів. ОНК набули такої популярності через покращення таких властивостей, як механічні [1], теплофізичні [2], електричні [3], магнітні в порівнянні з чистими органічними полімерами. Основним способом одержання органо-неорганічних систем є золь-гель метод з використан-

ням алкоксифункціональних органосиланів [4–5]. Золь-гель метод синтезу є досить поширеним, тому що він є простим за методикою, базується на доступній та різноманітній сировині. Однак золь-гель метод має і низку недоліків, які пов'язані з тим, що одержані ОНК мають властивості, які суттєво залежать від умов здійснення самого процесу синтезу [6]. Альтернативний спосіб створення ОНК розроблено шляхом здійснення спільної полімеризації органічних олігомерів з неорганічними, такими як силікати, силікополіфосфати та інші змішані фосфати [7]. Властивості таких ОНК визначаються як співвідношенням швидкостей реакцій, які протікають 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 впливатиме на перебіг хімічних реакцій в ОНК та на формування структури органо-неорганічних композицій [11]. Шлях хімічної модифікації неорганічної складової дав можливість створити водостійкі ОНК з високими показниками де-

формативності, декілька із розроблених композицій стійкі до дії агресивних середовищ [12]. Модифікація органічної складової дає можливість впливати на формування полімерної органічної матриці, що безумовно позначиться на властивостях кінцевих композитів. Виходячи з цього нами була виконана модифікація органічної складової сегментованим поліфункціональним олігоуретаном, який містить у своєму складі як жорсткі, так і гнучкі блоки різної хімічної структури. Створені таким чином ОНК мають комплекс властивостей, які залежать від будови модифікатора та формування структури композиту в цілому.

Мета даної роботи полягала у вивченні впливу реакційноздатного олігомеру на структуроутворення органічної полімерної матриці і властивості створених органо-неорганічних композицій на її основі.

#### Експериментальна частина

В якості реагентів для приготування ОНК використовували силікат натрію (СН) – неорганічна складова та поліізоціанат (ПІЦ) або модифікований поліізоціанат (ПІЦ<sub>мод.</sub>) – органічна складова.

Для синтезу ОНК використовували ПІЦ марки «Д», який містить 48 мас.% дифенілметандіізоціанату і 52 мас.% поліізоціанатів із  $M=1070-1100$ . Густина ПІЦ – 1,2405 г/см<sup>3</sup> при 20°C, масова частка ізоціанатних груп – 31%. Силікат натрію використовували з силікатним модулем 2,85±0,05 (силікатний модуль – відношення кількості г/моль SiO<sub>2</sub> до Na<sub>2</sub>O) та вмістом води ≈60±3 мас.%. Модифікований ПІЦ одержували використовуючи сегментований олігоуретан (ОУСК), який містить сечовинні та уретаноскмикарбазидні зв'язки. Співвідношення ПІЦ:ОУСК складало 6:1, за такого вмісту ОУСК одержували ПІЦ<sub>мод.</sub> розгалуженої будови та кінцевими ізоціанатними групами.

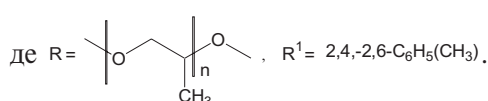
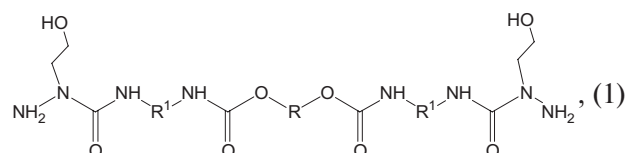
Синтез ОНК виконувався при співвідношенні неорганічної складової до органічної 30:70 мас.%, відповідно. Всі реакції виконували за кімнатної температури та при постійному перемішуванні зі швидкістю 50 об./хв.

Дослідження морфології ОНК здійснено методом електронної сканувальної мікроскопії на мікроскопі типу JSM 6060 LA (JEOL, Японія) (SEM) з прискорюючою напругою 30 кВ в режимі і детектором вторинних електронів. На поверхню зразків у вакуумі наносили тонкий однорідний шар золота для одержання більш чіткого зображення і запобігання накопичування поверхневого заряду при скануванні електронним пучком.

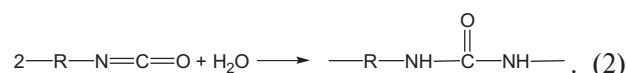
Міцність та відносна деформація при стисканні ОНК визначались згідно з ГОСТ 4651.

#### Результати та їх обговорення

На першому етапі роботи нами було синтезовано олігоуретансмикарбазид (ОУСК) на основі макродіізоціанату (преполімер на основі толуїлендіізоціанату та олігооксипропіленгліколю ММ 1052) та гідразинетанолу. Одержаний олігомер містить сечовинні та уретаноскмикарбазидні зв'язки, загальної формули



Молекулярна маса синтезованого ОУСК дорівнює 1564. Вихід сегментованого олігомеру складає 98%. Синтезований ОУСК чотирифункціональний і містить у своєму складі амінні групи, що є реакційноздатними за відношенням до ізоціанатів. Наступним етапом роботи була модифікація ПІЦ синтезованим ОУСК, в результаті такої модифікації одержуємо розгалужений полімер, що містить ізоціанатні групи та гнучкі поліестерні блоки. Одержаний розгалужений полімер використовували для створення ОНК. Формування ОНК на основі ПІЦ та ПІЦ<sub>мод.</sub> відбувається при проходженні низки паралельно-конкуруючих реакцій. По-перше в системі протікає реакція сечовиноутворення, під час якої витрачається максимальна кількість вільної води, що присутня в силікаті натрію при цьому утворюється полісечовина, згідно зі схемою реакції:



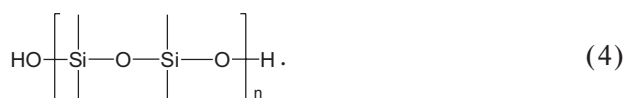
Слід відмітити, що для ОНК на основі ПІЦ<sub>мод.</sub> кількість утворених сечовинних зв'язків значно вища аніж для системи на основі ПІЦ. Це пов'язано з тим, що синтезований модифікований уретановмісний олігомер вже містить сечовинні зв'язки у своїй структурі тому і кінцева композиція містить значно більше сечовинних груп, що було показано раніше [13].

Паралельно, очевидно, відбувається реакція між органічною та неорганічною складовими з утворенням поліуретансилікатів, відповідно до схеми реакції



За рахунок втрати води та утворенню гідрокarbonату натрію в системі силікату порушується

рівновага [14], що приводить до поліконденсації силікату натрію за гідроксильними групами до полікремнієвої кислоти загальної формули (4):



Відомо [15], що в розчині СН має місце широкий діапазон розмірів кремнієкисневих аніонів і в процесі поліконденсації відбувається перетворення, які приводять до утворення коагуляційних структур. Розмір таких структур залежить від швидкості поліконденсаційного процесу та компонентів ОНК. Такі особливості вихідних складових композиту та протікання реакцій під час формування системи визначають кінцеві властивості сформованих ОНК. В таблиці наведені фізико-механічні властивості ОНК на основі ПЦ та ПЦ<sub>мод</sub>.

**Міцність ( $\sigma$ ) та деформація ( $\epsilon$ ) при стисканні зразків ОНК на основі силікату натрію та поліізоціанату, модифікованого сегментованим олігоуретаном**

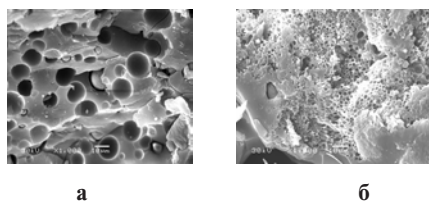
Склад композиції, мас.%	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
30 СН+70 ПЦ	8	10
30 СН+35 ПЦ+35 ОУСК	32	22

Як видно з даних таблиці міцність при стисканні в композиті на основі ПЦ<sub>мод</sub> має вищі значення в чотири рази в порівнянні з не модифікованою системою. Деформація при стисканні при цьому збільшується вдвічі. Такі значення фізико-механічних показників пояснюються тим, що ПЦ<sub>мод</sub> містить гнучкий поліефірний блок та більш жорсткі семикарбазидні групи в результаті чого ОНК не є такими крихкими, а ніж система на основі ПЦ та СН. Також властивості ОНК на основі ПЦ<sub>мод</sub> та силікату натрію пов'язані з природою протікаючих реакцій при формуванні композиту [12].

Будова використаного реакційноздатного модифікатора впливає на процес формування структури кінцевого композиту. Так при використанні ПЦ<sub>мод</sub> формується більш щільна та гомогенна структура ОНК. Формування більш щільної структури підтверджено методом електронної сканувальної мікроскопії. На рисунку представлені електронні мікрофотографії ОНК на основі ПЦ та ПЦ<sub>мод</sub>.

З рисунка чітко видно, що введення в систему ОНК ПЦ<sub>мод</sub> приводить до зміни розміру часточок неорганічної складової, які формуються в таких системах *in situ*. У всіх випадках дисперсна неорганічна фаза формується у вигляді сферичних або овоїдальних силікатних часток. В ОНК на основі ПЦ спостерігаємо сферичні

частинки поліконденсованого СН розміром від 10 до 20 нм. Так як міжфазні зв'язки в системі досить міцні, то із органічної матриці навіть можуть бути вирвані фрагменти обсягу (рисунок (а)). В тілі органічної фази також знаходяться сферичні або ж овоїдальні часточки, які мають силікатну природу і, скоріше за все, містять карбонати натрію. Розглядаючи зразки на основі ПЦ<sub>мод</sub> (рисунок (б)) відмічаємо, що розмір частинок силікату зменшився і складає приблизно 3–5 нм. Зменшення розмірів частин силікату пов'язано з перебігом реакцій при формуванні ОНК та кількістю утвореної полісечовини. Як зазначалось вище кількість полісечовини вища в ОНК на основі ПЦ<sub>мод</sub>, що пов'язано з будовою самого органічного компонента. Зменшення розмірів силікатних часточок конденсованого СН сприяє збільшенню площі контактів двох фаз (органічної і неорганічної), що приводить до утворення компактної структури композитів. Ці дані пояснюють зростання фізико-механічних показників зразків ОНК при зменшенні розмірів силікатних часточок в композиті на основі ПЦ<sub>мод</sub>.



Мікрофотографії зразків різних складів ОНК на основі силікату натрію та ПЦ (а) і ПЦ<sub>мод</sub> (б)

Також слід відмітити, що ОНК, які містять у своєму складі ПЦ<sub>мод</sub> характеризуються швидшим часом тужавіння композиту. Так системи на основі ПЦ тужавіють впродовж 6 годин, тоді як в ОНК на основі ПЦ<sub>мод</sub> час тужавіння зменшується до 10–15 хв. Такі переваги в часі тужавіння ОНК забезпечують більшу можливість технологічного використання створених систем.

**Висновки**

Таким чином, в роботі показано, що використання реакційноздатного модифікатора впливає на структуроутворення композитів на основі силікату натрію та ізоціанатів. Будова сегментованого олігоуретану впливає на перебіг хімічних реакцій під час формування композиту в результаті формується система більш щільної структури. Саме структура композиту визначає високі фізико-механічні властивості кінцевого матеріалу при цьому вдається вирішити проблему часу тужавіння композитів від декількох годин до декількох хвилин. Розроблені органо-неорганічні композити, є основою для створення матеріалів з різнофункціональними властивостями – захисні покриття, ущільнювачі ґрунтів та залізо-

бетонних конструкцій.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Okada A., Usuki A. The chemistry of polymer–clay hybrids // *Materials Science and Engineering*. – 1995. – Vol.3. – № 3. – P.109-115.
2. Porter D., Metcalfe E., Thomas M.J.K. Nanocomposite fire retardants—a review // *Fire and Materials*. – 2000. – Vol.24. – № 1. – P.45-52.
3. Armes S.P. Electrically conducting polymer colloids // *Polymers News*. – 1995. – Vol.20. – P.233-237.
4. Arafa I.M., Fares M.M., Barham A.S. Sol-gel preparation and properties of interpenetrating, encapsulating and blend silica-based urea-formaldehyde hybrid composite materials // *Europ. Polym. J.* – 2004. – Vol.40. – P.1477-1487.
5. Mackenzie John D., Chung Y.J., Hu Y. Rubbery ormosils and their applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1992. – Vol.147-148. – P.271-279.
6. Hsu Y.G., Lin F.J. Organic–inorganic composite materials from acrylonitrile–butadiene–styrene copolymers (ABS) and silica through an in situ sol-gel process // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol.75. – № 2. – P.275-283.
7. Дослідження структури гібридних композитів на основі неорганічних олігомерів та ізоціанатів / Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С., Будзінська В.Л., Денисенко В.Д. // *Вопр. хімії и хім. технології*. – 2006. – № 3. – С.89-94.
8. Влияние органических модификаторов на формирование органосиликатных полимерных композиций / Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Придатко А.Б., Бабкина Н.В., Лебедев Е.В. // *Журн/ прикладной химии*. – 1998. – Вып.11. – С.1929-1933.
9. Хімічні процеси в золь-гель системі силікат натрію – аміновмісні сполуки / В.Л. Будзінська, С.С. Іщенко, Н.В. Козак, Є.В. Лебедев // *Вопр. хімії и хім. технології*. – 2011. – № 1. – С.38-42.
10. Властивості і морфологія органо-неорганічних композитів на основі модифікованого силікату натрію та ізоціанатів / С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, Є.В. Лебедев, С.В. Головань // *Полімерний журнал*. – 2011. – № 3. – С.228-233.
11. Модифікація силікату натрію е-капролактамом / С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, В.Д. Денисенко, Є.В. Лебедев // *Полімерний журнал*. – 2008. – Т.30. – № 4. – С.271-275.
12. Будзінська В.Л., Лебедев Є.В. Органо-неорганічні композити на основі силікату натрію та поліізоціанату, модифікованого уретановмісними олігомерами // *Полімерний журнал* – 2013. – № 3. – С.298-303.
13. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
14. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996. – 216 с.

Надійшла до редакції 4.11.2015

## INFLUENCE OF REACTIVE MODIFIER ON THE STRUCTURE FORMATION OF AN ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE

V.L. Budzinska

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

*The influence of a reactive oligourethane-semicarbazide on the process of the structure formation in organic-inorganic composites based on sodium silicate and polyisocyanate is studied in this work. It is established that the formation of a system with oligomer containing urethane results in obtaining a branched oligomer with flexible polyester block. The change in the structure of the reactive oligomer results in enhanced physical-mechanical properties of the composite synthesized. Using the modifier proposed provides a fourfold increase in the tensile stress and a twofold increase in the elongation at break as compared with the initial composites. It is shown that the introduction of the modifier into the system of segmented oligomer leads to the formation of more homogeneous and denser structure. The presence of the modifier leads to a decrease in the size of silicate particles formed in such systems in situ. As a result of developed interfacial area, the structure of the composites becomes more homogeneous providing improvements in mechanical properties. The presence of reactive modifier in the structure of organic-inorganic composites allows reducing the curing time of the system to minutes instead of several hours.*

**Keywords:** organic-inorganic composite; structurization; segmented oligourethane; reactive modifier; curing time.

## REFERENCES

1. Okada A., Usuki A. The chemistry of polymer–clay hybrids. *Materials Science and Engineering*, 1995, vol. 3, no. 3, pp. 109-115.
2. Porter D., Metcalfe E., Thomas M.J.K. Nanocomposite fire retardants—a review. *Fire and Materials*, 2000, vol. 24, no. 1, pp. 45-52.
3. Armes S.P. Electrically conducting polymer colloids. *Polymers News*, 1995, vol. 20, pp. 233-237.
4. Arafa I.M., Fares M.M., Barham A.S. Sol-gel preparation and properties of interpenetrating, encapsulating and blend silica-based urea-formaldehyde hybrid composite materials. *European Polymer Journal*, 2004, vol. 40, pp. 1477-1487.
5. Mackenzie J.D., Chung Y.J., Hu Y. Rubbery ormosils and their applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, vol. 147-148, pp. 271-279.
6. Hsu Y.G., Lin F.J. Organic–inorganic composite materials from acrylonitrile–butadiene–styrene copolymers (ABS) and silica through an in situ sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, vol. 75, no. 2, pp. 275-283.
7. Lebedev E.V., Gomza Y.P., Ishchenko S.S., Budzinska V.L., Denisenko V.D. Doslidzhennya struktury gibrydnykh kompozitiv na osnovi neorganichnykh oligomeriv ta izotsianativ [Research of the structure of hybrid composite based on inorganic oligomers and isocyanates]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 3, pp. 89-94. (in Ukrainian).
8. Ishchenko S.S., Rosovitsky V.F., Pridatko A.B., Babkina N.V., Lebedev E.V. Vliyanie organicheskikh modifikatorov na formirovanie organosilikatnykh polimernykh kompozitsiy [Influence of organic modifiers on the formation of organic silicate polymeric compositions]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1998, vol. 71, no. 11, pp. 1929-1933. (in Russian).
9. Budzinska V.L., Ishchenko S.S., Kozak N.V., Lebedev E.V. Khimichni protsessy v zol-gel systemi silikat natriyu-aminovmisni spoluky [Chemical processes in a sol-gel system of sodium silicate and compounds containing amines]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 1, pp. 38-42. (in Ukrainian).
10. Ishchenko S.S., Budzinska V.L., Lebedev E.V., Golovan' S.V. Vlastyvoli i morfologiya organo-neorganichnykh kompozitiv na osnovi silikatu natriyu ta izotsianativ [Properties and morphology of organic-inorganic compositions based on the

sodium silicate and isocyanate]. *Polymer Journal*, 2011, vol. 3, pp. 228-233. (in Ukrainian).

11. Ishchenko S.S., Budzinska V.L., Denisenko V.D., Lebedev E.V. Modyfikatsiya sylikatu natriyu e-kaprolaktamom [Modification of sodium silicate by e-caprolactam]. *Polymer Journal*, 2008, vol. 30, no. 4, pp. 271-275. (in Ukrainian).

12. Budzinska V.L., Lebedev E.V. Organo-neorganichni kompozyty na osnovi sylikatu natriyu ta poliizotsianatu, modifikovannogo uretanovmisnymy oligomeramy [Organic-inorganic composites on the basis of sodium silicate which are modified by polyisocyanates oligomers containing urethane]. *Polymer Journal*, 2013, no. 3, pp. 298-303. (in Ukrainian).

13. Ayler R., *Khimiya kremnezema* [Chemistry of silica]. Mir, Moscow, 1982. 1127 p. (in Russian).

14. Kornev V.I., Danilov V.I., *Zhidkoe i rastvorimoe steklo* [Liquid and soluble glass]. Stroyizdat, St. Petersburg, 1996. 216 p. (in Russian).