

УДК: 661.683:546.281

*В.Л. Будзінська, О.В. Слісенко, І.М. Бей*

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ ОРГАНОСИЛКАТНИХ КОМПОЗИТІВ У ПРИСУТНОСТІ АМІНОВМІСНИХ КРЕМНІЄОРГАНІЧНИХ КОМПАТИБІЛІЗАТОРІВ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Синтезовано органосилікатні композити (ОСК) на основі полізоціанату (ПЦ) та розчину силікату натрію, в яких сумісність складових і прискорене тверднення ініційовано введенням біфункціональних реагентів – 2-аміноетил-3-амінопропіл-триметоксисилану (ААТМС) та 3-амінопропілтриетоксисилану (АПТЕС). Методом ІЧ-спектроскопії досліджено хімізм формування органосилікатних композитів. Встановлено, що біфункціональні компатибілізатори мають значення спейсерів, які ковалентно зв'язують неорганічну та органічну складові композиту. Так, утворення ОСК відбувається за рахунок хімічної взаємодії NH та NH<sub>2</sub>-груп спейсерів з NCO-групами ПЦ, а також силанольних груп, що утворюються при гідролізі алкоксильних груп АПТЕС або ААТМС з функціональними групами неорганічної складової, яка за своєю природою є колоїдним розчином полікремнієвої кислоти. При формуванні ОСК спостерігається перебіг реакцій NCO-груп з водою з утворенням полісечовини. Методом термогравіметрії встановлено, що введення спейсерів не погіршує термічної стійкості ОСК. Морфологічні дослідження показали, що ОСК одержані у присутності біфункціональних реагентів демонструють більш однорідну та впорядковану структуру. Високі фізико-механічні властивості кінцевих матеріалів дозволяють використовувати їх як хімічно стійкі ущільнювачі та захисні покриття для бетонних і цегляних поверхонь.

**Ключові слова:** органосилікатні композити, органосилан, біфункціональні реагенти, гібридна структура, фізико-механічні властивості.

### *Вступ*

В останні десятиріччя активно здійснюються дослідження органо-неорганічних композитів, з метою покращення їх властивостей, що залежать від природи і вмісту органічної та неорганічної складових. Відомо, що в гібридних органо-неорганічних матеріалах, одержаних змішуванням або диспергуванням неорганічного, переважно високодисперсного, компонента в органічному, властивості кінцевого матеріалу, головним чином, залежать від частки міжфазної області, розподілу та розміру частинок неорганічного наповнювача. В той же час дуже складним завданням є одержання систем з ідеальним (рівномірним) розподіленням компонентів, що дозволяє покращити кінцеві властивості матеріалу. Один з найпоширеніших способів покращення властивостей органо-неорганічних композитів є збільшення міжфазної області, що можна досягти шляхом одержання систем у присутності так званих «спейсерів», або біфункці-

ональних реагентів, які одночасно реагують з органічною та неорганічною складовими, утворюючи гібридну структуру органо-неорганічних композитів. Найчастіше як такі реагенти використовують алкоксидні похідні кремнію [1] з різними функціональними групами, що здатні до утворення ковалентних зв'язків, як з органічною (полімерною), так і з неорганічною складовими що у свою чергу сприятиме формуванню стабільної гібридної структури.

Одержання конструкційних матеріалів на основі полізоціанату (ПЦ) і силікату натрію з високими міцнісними характеристиками, відносною дешевизною, негорючістю є актуальним завданням впродовж останніх десятиліть [1–2]. Завдяки високим показникам хімічної та механічної стійкості, композити на основі водного розчину силікату натрію знайшли своє застосування як ущільнювачі поверхонь мостів, стін, будівельних плит і блоків [3], для захисту та герметизації споруд з бетону або цегли, гідроізо-

ляції басейнів, резервуарів для води, укріплення та захисту зовнішніх і внутрішніх поверхонь бетонних каналізаційних колекторів і труб від агресивних стічних вод.

Тому, метою роботи було одержання гібридних органо-силікатних (ОСК) композитів на основі силікату натрію та поліізоціанату, які містять поліфункціональний реагент, який є реакційноздатним до обох складових композитів та визначення закономірностей формування ОСК, термічних, морфологічних та фізико-механічних властивостей.

#### Матеріали та методика

Для одержання ОСК використовували ПЩ на основі дифенілметандіізоціанату (48 мас.%) і поліізоціанату (52 мас.%,  $M_w=1070-1100$ ) зі вмістом NCO-груп 31%. Як неорганічну складову використовували розчин силікату натрію з модулем (мольне співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ )  $2,85 \pm 0,05$ , густиною  $1,49 \text{ г/см}^3$  і вмістом вільної води  $\approx 50$  мас.%. Як поліфункціональні реагенти (спейсери, компатибілізатори) було обрано 2-аміноетил-3-амінопропілтриметоксисилан (ААТМС) і 3-амінопропілтриетоксисилан (АПТЕС) виробництва Merck KGaA. Всі композити були синтезовані при співвідношенні органічної та неорганічної складових 60:40 мас.ч., проведені раніше дослідження [4] показали, що таке співвідношення є оптимальним для одержання матеріалів з покращеними фізико-механічними властивостями.

Кількість введеного «спейсера» (ААТМС або АПТЕС) складала 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. суміші ПЩ/силікат натрію. Синтез виконували змішуванням компонентів та витримання зразків на повітрі для завершення тверднення композицій. Слід відмітити, що введення поліфункціональної домішки помітно скорочує час гомогенізації ОСК (від 15–20 хв для ПЩ/силікат натрію до 3–5 хв для модифікованих композитів). Для порівняння було одержано композити на основі ПЩ та силікату натрію, до яких було додано тетраетоксисилан (ТЕОС, 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. композиції), що не містить високореакційних функціональних аміногруп за відношенням до ПЩ.

Хімічну будову одержаних ОСК досліджено методом ІЧ-спектроскопії (дослідження зразків проводили на приладі Bruker Tensor 27 DTGS) в спектральній області  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  при температурі  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Зразки готували у вигляді таблеток з KBr.

Термічну деструкцію композитних матеріалів вивчали методом термогравіметричного аналізу (ТГА) на обладнанні TA Instruments TGA Q-500 при швидкості лінійного нагрівання  $20^\circ\text{C/хв}$  в діапазоні температур від  $25$  до  $700^\circ\text{C}$  в атмосфері  $\text{N}_2$ . При аналізі даних ТГА за теоре-

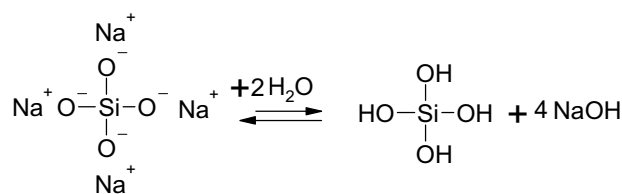
тичну величину залишку було взято сумарний вміст неорганічних сполук в композитному матеріалі, тому що температура їх розкладу знаходиться за межами температур експерименту.

Визначення міцності і відносної деформації при стисканні зразків ОСК виконували згідно з ГОСТ 18299. Дослідження здійснювали після старіння зразків протягом 14 та 30 діб за кімнатної температури на розривній машині 1925ПА-10М, зі швидкістю пересування рухливого затиску  $20 \text{ мм/хв}$  і навантаженні  $10 \text{ кН}$ . Для випробування використовували зразки циліндричної форми зі співвідношенням висота/діаметр=1:3 (форма і лінійні розміри зразків регламентуються ГОСТ 25.503).

Дослідження мікроструктури моноліту, який утворюється в результаті тверднення органо-неорганічної системи, здійснювали методом сканувальної електронної мікроскопії на приладі JEOL JSM 6060 LA.

#### Обговорення результатів

Формування ОСК відбувається при змішуванні ПЩ та силікату натрію за рахунок перебігу конденсаційних процесів за участю функціональних груп компонентів системи. Серед низки взаємодій різного типу необхідно зазначити наступні: реакцію утворення полісечовини при взаємодії ізоціанатних груп з водою, конденсацію золю натрієвої форми полікремнієвої кислоти (розчин силікату натрію є дисперсією колоїдних частинок кремнезему, стабілізованих надлишком луку [5]), поглинання  $\text{CO}_2$ , що утворюється при взаємодії ізоціанатних груп з водою, гідроксидом натрію з утворенням  $\text{NaHCO}_3$ .



Схема

Поглинання  $\text{CO}_2$  веде до зсуву хімічної рівноваги в бік утворення ортокремнієвої, та, далі, полікремнієвої кислоти, яка конденсується з утворенням тривимірної полісилоксанової сітчастої структури неорганічної складової.

Введення в реакційну систему ПЩ/силікат натрію поліфункціонального реагенту приводить до хімічної взаємодії між аміногрупами кремнієорганічної похідної (ААТМС або АПТЕС) та ізоціанатними групами ПЩ, а також між силанольними групами продуктів гідролізу цих алкоксисиланів і функціональними групами колоїдних частинок полікремнієвої кислоти у водному розчині силікату натрію [5].

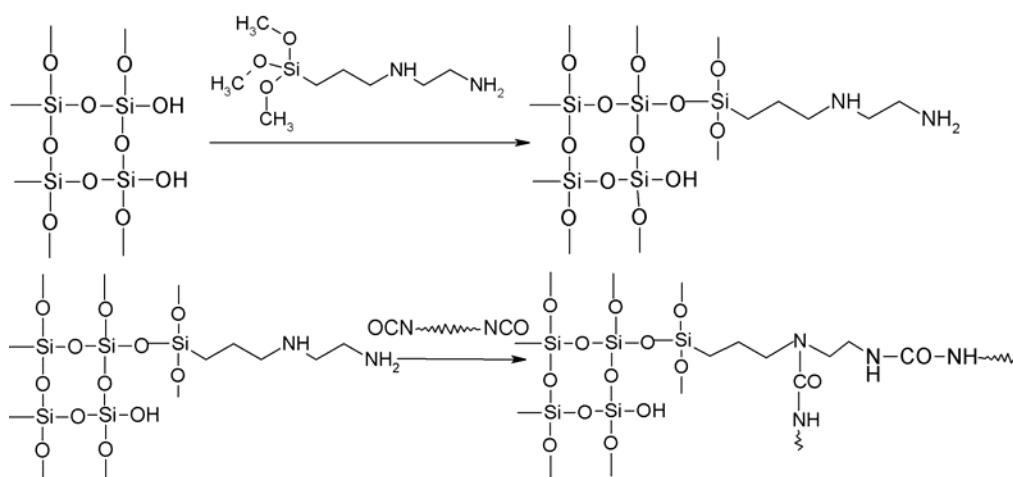


Рис. 1. Схема формування гібридної структури композиту ПЦ/SiO<sub>2</sub>/AATMS

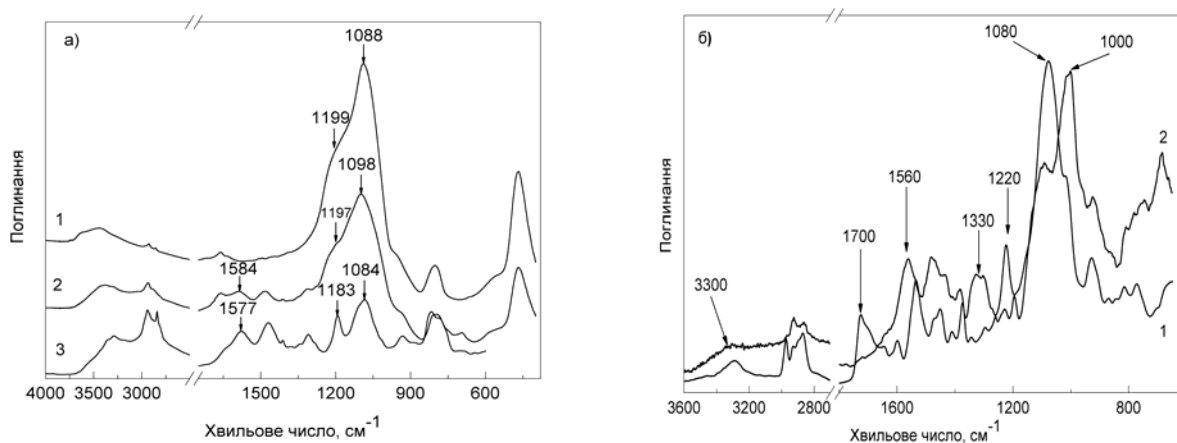


Рис. 2. ІЧ спектри вихідних реагентів та ОСК а) SiO<sub>2</sub> (1), SiO<sub>2</sub>/AATMS (2), AATMS (3); б) ПЦ/SiO<sub>2</sub> (1) та ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС (2)

На рис. 1 надано варіант можливої схеми взаємодії поліфункціонального реагенту (AATMS) з силанольними групами неорганічної складової та утворення кінцевого гібридного ПЦ/SiO<sub>2</sub>/AATMS композиту.

Підтвердженням протікання розглянутих вище реакцій формування гібридного ОСК можуть бути дані ІЧ-спектрального аналізу, які наведені на рис. 2.

На спектрі (рис. 2,а) хімічно модифікованого поліфункціональним реагентом AATMS кремнезему, який утворюється за схемою (рис. 1), спостерігаються зміни у порівнянні зі спектром вихідного SiO<sub>2</sub>. Так, зникнення смуги поглинання при 3615 см<sup>-1</sup> і зменшення інтенсивності смуги при 3443 см<sup>-1</sup> свідчить про помітне зменшення кількості OH-груп [6]. Прищеплення AATMS на поверхню SiO<sub>2</sub> підтверджується появою на ІЧ спектрах модифікованого кремнезему смуг валентних (максимуми при 3378 і 3306 см<sup>-1</sup>) і деформаційних (1587 см<sup>-1</sup>) коливань NH-груп. Про протікання реакції конденсації

між силанольними групами на поверхні SiO<sub>2</sub> і метокси-групами AATMS свідчить зсув смуг поглинання Si-O-Si груп  $\nu_{as}(\text{Si-O})$  з 1180 до 1199 см<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{Si-O})$  з 1084 до 1099 см<sup>-1</sup> і з 964 до 944 см<sup>-1</sup> [7]. На рис. 2,б) спостерігаємо незначні зміни на спектрі ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС у порівнянні з композитом, що не містить АПТЕС. При взаємодії NH<sub>2</sub>-груп модифікованого АПТЕС кремнезему і -NCO груп ПЦ відбувається формування гібридної ОСК, про що свідчить поява на ІЧ-спектрах нових смуг поглинання:  $\nu(\text{C=O})$  сечовинної групи при 1700 см<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{NH})$  з максимумом при 1560 см<sup>-1</sup> і  $\nu(\text{CN})$  при 1330 см<sup>-1</sup>. Потрібно відмітити значний перерозподіл інтенсивностей та появу нових смуг коливання в діапазоні, де проявляються валентні коливання Si-O груп при додаванні до композиту поліфункціонального компонента АПТЕС. Як видно із спектра смуга  $\nu_s(\text{Si-O})$  1080 см<sup>-1</sup> [8] зсувається у до 1091 см<sup>-1</sup> вдвічі зменшуючи свою інтенсивність, тоді як смуга  $\nu_s(\text{Si-O})$  при 1018 см<sup>-1</sup> в результаті реакції значно зменшує свою інтенсивність та

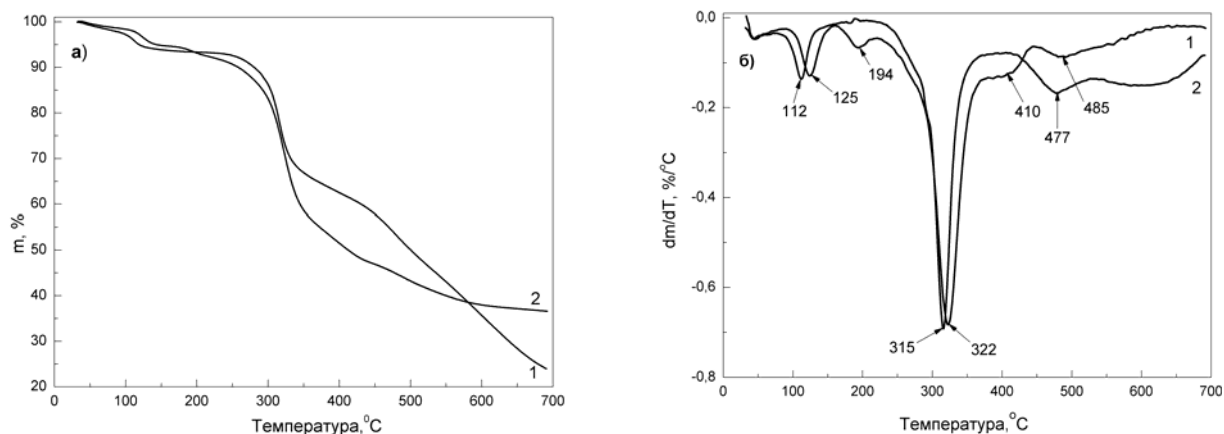


Рис. 3. Криві ТГА (а) та ДТГ (б) органосилікатних композитів: 1 – ПЦ/SiO<sub>2</sub>; 2 – ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС

зсувається до 1000 см<sup>-1</sup>. Такий перерозподіл та зсув смуг поглинання може свідчити про перебіг реакції конденсації між сіланоольними групами на поверхні кремнезему та етокси-групами АПТЕС.

Таким чином, методами ІЧ-спектроскопії встановлено, що кремнієорганічні модифікатори (ААТМС або АПТЕС) мають значення спейсерів, які сприяють суміщенню органічної та неорганічної складових за допомогою ковалентних зв'язків, формуючи гібридні ОСК. При цьому завдяки більшій функціональності ААТМС (у порівнянні з АПТЕС) композити на його основі мають більш щільну структуру.

Отже аміновмісні реагенти мають значення біфункціональних агентів, використання яких дозволяє регулювати взаємодію між органічною і неорганічною складовими ОСК та забезпечує формування гібридної структури одержаних систем.

Непрямим доказом формування гібридного композиту є термогравіметричні дослідження. На рис. 3 надано дані термогравіметричного аналізу композитів складу ПЦ/SiO<sub>2</sub> та ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС. Перша стадія деструкції композитів в інтервалі до 300°C пов'язана з видаленням адсорбованої води та інших низькомолекулярних сполук, а також залишків мономеру. Максимальна втрата маси (21–28 мас.%) спостерігається в інтервалі 300–400°C в якому відбувається деградація функціональних груп і карбамідних зв'язків в композиті. Отримані дані демонструють появу додаткових стадій розкла-

дання (при 194 та 410°C) на кривих ДТГ ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС у порівнянні з немодифікованим композитом. Зокрема додаткові максимуми на кривій деструкції ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС можна пояснити наявністю замісників різної хімічної природи біля карбамідної групи. У високотемпературній області (вище 470°C) спостерігається деструкція органічного ланцюга. Гібридний ОСК складу ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС характеризується більшою величиною залишку (36 мас.%) у порівнянні з ПЦ/SiO<sub>2</sub> (24 мас.%), що зумовлено високою термічною стабільністю і більшим вмістом неорганічної складової, основа якої складається з просторової сітки (Si–O–Si)<sub>n</sub>, яка в процесі термодеструкції полімерної складової акумулюється у зовнішньому шарі зразка та ускладнює подальше термічне розкладання залишків органічної сітки в об'ємі композиту [9]. Величина залишку для композиту ПЦ/SiO<sub>2</sub> при 700°C кількісно відповідає вмісту неорганічної складової SiO<sub>2</sub>, що може свідчити про відсутність хімічної взаємодії з органічною складовою, тоді як для ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС одержані значення залишку значно перевищують теоретично розраховані (≈25,1 мас.%).

Формування гібридної структури ОСК впливає на їх фізико-механічні характеристики та водопоглинання. Так в таблиці наведено значення міцності (G) та деформації (ε) при стисканні створених органосилікатних систем.

Характер деформації зразків при стисканні можна віднести до вибухоподібного руйнування. Цей тип руйнування передбачає утворення

#### Механічні характеристики та гідрофільність ОСК

№ п/п	Співвідношення компонентів, мас.ч.	G <sub>14</sub> діб, МПа	ε <sub>14</sub> діб, %	G <sub>30</sub> діб, МПа	ε <sub>30</sub> діб, %	Водопоглинання зразків, %
1	ПЦ/SiO <sub>2</sub> =60/40	8,0	20	27,0	20	9,8
2	ПЦ/SiO <sub>2</sub> /АПТЕС=60/40/0,5	15,0	23	31,0	23	11,9
3	ПЦ/SiO <sub>2</sub> /ААТМС=60/40/0,5	41,8	34	65,4	21	7,7
4	ПЦ/SiO <sub>2</sub> /ТЕОС=60/40/0,5	20,1	64	35,6	31	7,0



складного напруженого стану перед руйнуванням за наявності значної накопиченої енергії пружної деформації в об'ємі зразка і властивий переважно для крихких і міцних зразків (гірських порід, скла). Здійснені випробування показали, що модифікація композиту ПЦ/SiO<sub>2</sub> біфункціональними реагентами покращує міцність зразків, особливо це проявляється для зразків ПЦ/SiO<sub>2</sub>/ААТМС, в яких кремнієорганічний реагент ААТМС має підвищену функціональність за аміногрупами, що здатні до утворення хімічних зв'язків з обома складовими ОСК. При цьому використання органосилікатного реагента – тетраетоксисилану (ТЕОС), що не містить аміногрупи теж покращує фізико-механічні показники, що можливо, відбувається завдяки хімічній взаємодії етоксигруп (ТЕОС) з HO–Siє групами неорганічного компонента, покращеним диспергуванням та високою сумісністю з ПЦ. Важливою характеристикою одержаних гібридних ОСК є значне зменшення часу тужавіння з декількох годин (ПЦ/SiO<sub>2</sub>) до 30–40 хв (при використанні ААТМС та АПТЕС), що досягається за рахунок хімічної взаємодії між складовими ОСК при використанні високореакційних компонентів.

Доказом формування щільнішої системи у присутності функціональних реагентів є дослідження мікроструктури моноліту, який утворюється в результаті тверднення ОСК. На рис. 4 представлені мікрофотографії одержаних ОСК.

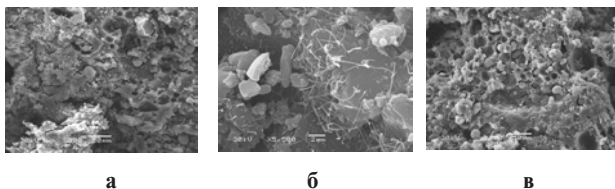


Рис. 4. Мікрофотографії ОНК складу ПЦ/SiO<sub>2</sub> (а), ПЦ/SiO<sub>2</sub>/ААТМС (б), ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС (в)

Результати досліджень показали, що в процесі тверднення в композиті ПЦ/SiO<sub>2</sub> утворюється неорганічна фаза, що складається з сферичних частинок колоїдного кремнезему як показано в [10], середній розмір яких складає близько 30 нм, і які утворюють агрегати великого розміру. Будова ПЦ/SiO<sub>2</sub> є неоднорідною, оскільки великі частинки SiO<sub>2</sub> неправильної форми з'єднані між собою жорсткою органічною складовою – полісечовиною. Введення ААТМС до композиту ПЦ/SiO<sub>2</sub> суттєво змінює його морфологію, насамперед зменшує кількість сферичних частинок кремнезему та приводить до появи нових структурних одиниць у складі композиту – фібрил, аналогічних тим, що одержані в [11], які здатні виконувати армуючу функцію в об'ємі зразка. Композит ПЦ/SiO<sub>2</sub>/АПТЕС характеризується більш однорідним розподілом

частинок SiO<sub>2</sub> за розміром у порівнянні з вихідним композитом ПЦ/SiO<sub>2</sub> меншими внутрішніми напруженнями і відповідно вищими міцнісними характеристиками. Слід зауважити, що введення до системи аміновмісної кремнієорганічної сполуки веде до зменшення розмірів частинок конденсованого SiO<sub>2</sub>. Такий ефект сприяє формуванню більш розвиненої міжфазної поверхні в структурі ОСК, за рахунок чого покращуються фізико-механічні властивості композитів.

#### Висновки

Таким чином, встановлено, що використання біфункціональних реагентів – «спейсерів», дозволяє одержувати ОСК з регульованою взаємодією між неорганічною та органічною складовими. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено утворення ковалентних зв'язків між компонентами орґано-неорґанічної системи при використанні реакційноздатного модифікатора, який взаємодіє з обома компонентами системи. Встановлено, що введення «спейсерів» забезпечує ефективну стабілізацію морфології за рахунок утворення фізичних і хімічних зв'язків між компонентами, результатом чого є формування композитів з більш щільною структурою у порівнянні з вихідною системою, що не містить модифікуючий реагент. Використання біфункціональних реагентів дозволило створити швидкоутужавіючу ОСК з високими показниками міцності при стисканні, деформації та водостійкості. Розроблені ОСК можуть бути використані для створення багатофункціональних матеріалів для виготовлення захисних покриттів, ущільнювачів ґрунтів, бетонів і залізобетонних конструкцій.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Development of new high transparent hybrid organic–inorganic monoliths with surface engraved diffraction pattern* / Moreira S.D.F.C., Silva C.J.R., Prado L.A.S.A., Costa M.F.M., Boev V.I., Martin-Sanchez J., Gomes M.J.M. // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics.* – 2012. – Vol.50. – P.492-499.
2. Yu Y.Y., Chen C.Y., Chen W.C. Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica // *Polymer.* – 2003. – Vol.44. – №. 3. – P.593-601.
3. Пат. 6552121В2 США, МКИ С08К 3/34. Alkali silicate-polyisocyanate composites / Grisby R.A. Заявл. 29.08.2002; Опубл. 22.04.2003. – 5 с.
4. Придатко А.Б. Органосилікатні полімерні суміші на основі рідкого скла та ізоціанатів: Дис. канд. хім. наук: 02.00.06. – К., 1998. – 119 с.
5. Iler R.K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica

// John Wiley & Sons, Inc, 1979. – 896 p.

6. *Siriwong C., Sae-Oui P., Sirisinha C.* Comparison of coupling effectiveness among amino-, chloro-, and mercapto silanes in chloroprene rubber // *Polymer Testing* – 2014. – Vol.38. – P.64-72.

7. *Preparation* and characterization of encapsulation of Europium complex into meso-structured silica monoliths using PEG as the template / *Chen Y., Chen Q., Song L., Li H.-P., Hou F.-Z.* // *Micropor.Mesopor.Mater.* – 2009. – Vol.122. – P.7–12.

8. *Narayanan V.* Synthesis of mesoporous silica microsphere from dual surfactant // *Materials Research.* – 2008. – Vol.11. – №. 4. – P.443-446.

9. *Preparation* and characterization of organic-inorganic hybrid nanomaterials using polyurethane-b-poly[3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate] via RAFT polymerization / *Guo S.Z., Zhang C., Wang W.Z., Liu T.X.* // *eXPRESS Polymer Letters.* – 2010. – Vol.4. – № 1. – P.17–25.

10. *Synthesis* of fine sodium-free silica powder from sodium silicate using w/o emulsion / *Lee S.G., Jang Y.S., Park S.S., Kang B.S., Moon B.Y., Park H.C.* // *Materials Chemistry and Physics.* – 2006. – Vol.100. – P.503–506.

11. *Wang Y.* Synthesis and formation of hierarchical mesoporous silica network in acidic aqueous solutions of sodium silicate and cationic surfactant // *Colloid Journal.* – 2010. – Vol.72. – № 6. – P.737–742.

Надійшла до редакції 28.03.2016

#### FEATURES OF STRUCTURIZATION OF ORGANOSILICATE COMPOSITES IN THE PRESENCE OF AMINO-CONTAINING SILICONE COMPATIBILIZERS

*V.L. Budzinska, O.V. Slisenko, I.N. Bei*

**Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine**

*Organosilicate composites (OC) have been synthesized from polyisocyanate (PIC), aqueous sodium silicate and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane or (3-aminopropyl) triethoxysilane. Compatibility enhancement between immiscible urethane-based organic and silicate inorganic phases is provided by the addition of highly reactive organosilicon bifunctional coupling agents (CA). The features of the formation of organosilicate composites were studied in details by FTIR and thermogravimetry. It was stated that reactive silicon-based compatibilizers with amine and alkoxy functionalities act as coupling agents which can covalently combine both inorganic and organic phases of the composites. The formation of hybrid OC occurs via the chemical interaction of primary amine groups (or both primary and secondary ones) of CA with NCO groups of PIC, as well as alkoxy groups of CA with silanol groups of colloid polysilicic acid particles from sodium silicate solution. Appearing of urea moieties of polyureas during condensation reaction of isocyanate groups in a presence of water molecules was identified as well. Hybrid organosilicate composites are characterized by well-defined uniform structure resulted in appropriate thermal stability and improved physical-mechanical properties. The addition of CA drastically decreases curing time and substantially improves compression strength of obtained materials up to 50 MPa. The obtained hybrid materials have enhanced water resistance in comparison with unmodified ones and could be applied as sealants and protective coating for concrete based building materials.*

**Keywords:** organosilicate composites; organosilane; coupling agent; hybrid structure; physical-mechanical properties.

#### REFERENCES

1. *Moreira S.D.F.C., Silva C.J.R., Prado L.A.S.A., Costa M.F.M., Boev V.I., Martin-Sanchez J., Gomes M.J.M.* Development of new high transparent hybrid organic-inorganic monoliths with surface engraved diffraction pattern. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2012, vol. 50, pp. 492-499.

2. *Yu Y.Y., Chen C.Y., Chen W.C.* Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica. *Polymer*, 2003, vol. 44, no. 3, pp. 593-601.

3. *Grisby R.A., Alkali silicate-polyisocyanate composites.* Patent US, no. 6552121B2, 2003.

4. *Pridatko A.B., Organosilikatni polimerni sumishshi na osnovi ridkogo skla ta izotsianativ* [Organosilicate polymer blends based on water glass and isocyanates]: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Kyiv, 1998. (in Ukrainian).

5. *Iler R.K., The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica.* John Wiley & Sons, Inc, 1979. 896 p.

6. *Siriwong C., Sae-Oui P., Sirisinha C.* Comparison of coupling effectiveness among amino-, chloro-, and mercapto silanes in chloroprene rubber. *Polymer Testing*, 2014, vol. 38, pp. 64-72.

7. *Chen Y., Chen Q., Song L., Li H.-P., Hou F.-Z.* Preparation and characterization of encapsulation of Europium complex into meso-structured silica monoliths using PEG as the template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, vol. 122, pp. 7-12.

8. *Narayanan V.* Synthesis of mesoporous silica microsphere from dual surfactant. *Materials Research*, 2008, vol. 11, no. 4, pp. 443-446.

9. *Guo S.Z., Zhang C., Wang W.Z., Liu T.X.* Preparation and characterization of organic-inorganic hybrid nanomaterials using polyurethane-b-poly [3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate] via RAFT polymerization. *eXPRESS Polymer Letters*, 2010, vol. 4, no. 1, pp. 17-25.

10. *Lee S.G., Jang Y.S., Park S.S., Kang B.S., Moon B.Y., Park H.C.* Synthesis of fine sodium-free silica powder from sodium silicate using w/o emulsion. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, vol. 100, pp. 503-506.

11. *Wang Y.* Synthesis and formation of hierarchical mesoporous silica network in acidic aqueous solutions of sodium silicate and cationic surfactant. *Colloid Journal*, 2010, vol. 72, no. 6, pp. 737-742.