

УДК 544.725+544.722.21+577.21

*Л.А. Горбач, О.Д. Луцик, Н.В. Бабкіна, О.О. Бровко***ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ, ФАЗОВА МОРФОЛОГІЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ МАКРОДІІЗОЦІАНАТУ ТА ВОДНОГО РОЗЧИНУ НАТРІЙ СИЛІКАТУ****Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України, м. Київ, Україна**

Досліджено фізико-хімічні, в'язкопружні властивості та фазову морфологію двох серій орґано-неорґанічних композицій, складовими яких були макродіізоціанат і водний розчин натрій силікату. Для першої серії композицій макродіізоціанат синтезували на основі ароматичного 2,4-толуїлендіізоціанату, а для другої серії – на основі циклоаліфатичного ізофорондіізоціанату. Для обох серій композицій дані інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням показали утворення ізоціануратних циклів при розкладанні характеристичних смуг поглинання за методом Гауса. Встановлено, що густина, механічні та в'язкопружні властивості синтезованих орґано-неорґанічних композицій визначаються як типом макродіізоціанату, так і вмістом натрій силікату. Результати динамічного механічного аналізу показали, що орґано-неорґанічні композиції мають складну багаторівневу фазову морфологію, що зумовлено присутністю неорґанічної фази та міжфазовою взаємодією між орґанічною та неорґанічною фазами. Особливості формування обох серій композицій проаналізовано як з огляду утворення тривимірних структур, що формуються в результаті взаємодії неорґанічних часток, так і з огляду структуроутворення орґанічної складової в присутності неорґанічної. Припущено, що ймовірним є формування морфологічних структур типу «core–share».

Ключові слова: орґано-неорґанічна композиція, натрій силікат, макродіізоціанат, фазова морфологія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-44-51

Вступ

Протягом останніх десятиліть набули поширення матеріали на основі орґано-неорґанічних композитів (ОНК). Комбінування компонентів різної природи, враховуючи їхні відмінності у властивостях, дає можливість створювати матеріали з підвищеними механічною міцністю, термічною стійкістю, антикорозійними, оптичними, магнітними та іншими властивостями [1–3]. При цьому можна отримувати ОНК, в яких компоненти зв'язані хімічними зв'язками (ковалентними, координаційними, іонними) завдяки взаємодії функціональних груп неорґанічної складової з такими в основному ланцюзі полімеру, або такі, в яких між двома компонентами утворюються фізичні зв'язки (Ван-дер-Ваальсові, водневі), наприклад, взаємopоникні полімерні сітки (ВПС) [4].

Окреме місце серед ОНК посідають матері-

али, які отримують комбінуванням орґанічних олігомерів із натрій силікатом (НС), і які залежно від складу мають унікальний комплекс фізико-хімічних і механічних характеристик. Проте, попри чималу кількість публікацій, присвячених синтезу та вивченню структури і властивостей полімерних ОНК, одержаних на основі водного розчину НС [5–7], сьогодні існує брак даних, як щодо хімізму та перебігу процесів під час формування таких систем, так і щодо фазової морфології кінцевих матеріалів.

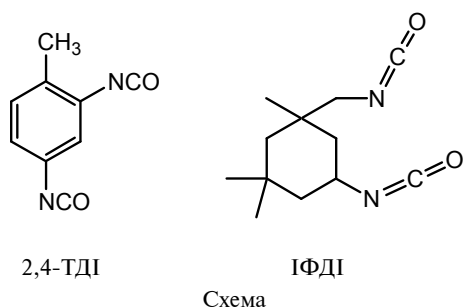
Тому, метою даної роботи було дослідження особливостей структуроутворення орґанічної та неорґанічної складової, фазової морфології та фізико-хімічних властивостей ОНК.

Експериментальна частина

Всі орґанічні компоненти системи, які використовувались для синтезу, було придбано у Sigma-Aldrich (Alsi, Київ).

Вихідний водний розчин НС відповідав структурній формулі $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, мав силікатний модуль $n/m=2,94$ у відповідності до ДСТУ 13079, відсоток вільної води становив 52% та рН 11,37.

Органічну складову ОНК (поліуретансечовинну сітку) одержували на основі макродіізоціанатів різної структури: ароматичного 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) та циклоаліфатичного ізофорондіізоціанату (ІФДІ) (Схема), які в подальшому позначали відповідно МДІ_{ТДІ} та МДІ_{ІФДІ} та висушеного при 80°C олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 у співвідношенні 1:2 (екв.). Реакцію здійснювали до досягнення розрахованої кількості ізоціанатних груп.



Було синтезовано дві серії зразків – на основі МДІ_{ТДІ} та МДІ_{ІФДІ}. Зразки першої серії, на основі МДІ_{ТДІ}, одержували шляхом змішування ароматичного МДІ_{ТДІ} та НС (рН 11,37) при ретельній гомогенізації протягом 5 хв із застосуванням каталізатора – дибутилдилаурату олова. Отверднення виконували за кімнатної температури протягом 12 год та впродовж 5 год за температури 80°C.

Зразки другої серії, на основі МДІ_{ІФДІ}, одержували у такий самий спосіб і за таких же самих умов.

Вихідні суміші обох серій зразків мали такий склад (мас. %): МДІ/НС=90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50. Надалі, одержані ОНК на основі МДІ_{ТДІ} та МДІ_{ІФДІ} позначали як ОНК_{ТДІ} та ОНК_{ІФДІ}, відповідно. Зразки обох серій одержано у вигляді плівок, завтовшки 400–600 мкм.

Будову вихідних компонентів і кінцевих продуктів обох серій вивчали методом ФПІЧ-спектроскопії, використовуючи інфрачервоний спектрофотометр з Фур'є перетворенням Tensor 37 фірми Bruker із застосуванням методу порушеного повного внутрішнього відбиття. Спектри отримували за кімнатної температури (20°C) в діапазоні (600–4000) cm^{-1} .

В'язкопружні властивості синтезованих ОНК досліджували методом динамічного меха-

нічного аналізу, використовуючи динамічний механічний аналізатор TA Instruments Q800. Вимірювання виконували в режимі розтягування при частоті 10 Гц в інтервалі температур від –100°C до 250°C зі швидкістю нагріву 2 град/хв. Температури склування (T_g) та інших релаксаційних переходів композицій визначали за положенням максимуму на температурній залежності тангенса кута механічних втрат ($\tan\delta$).

Вимірювання міцності на розтяг здійснювали на розривній машині Р-50 при швидкості активного затискача 10 мм/хв.

Густина зразків вільних плівок визначали методом гідростатичного зважування. Вимірювання виконували у середовищі ізооктану. Точність вимірювання маси приладом Radwag WPS 60/18C:C/2 на повітрі складає 0,0001 г, а в середовищі ізооктану – 0,001 г.

Результати та їх обговорення

Як засвідчують автори [8,9], при суміщенні водного розчину НС та МДІ за певних умов ізоціанатна група може витратитися як на реакцію уретаноутворення з гідроксильними групами, так і на реакцію утворення триізоціануратних фрагментів під дією каталізаторів. Наявність в ізоціанатах кумульованого подвійного зв'язку $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ зі специфічним розподілом електронної густини між азотом, киснем і вуглецем надає можливість утворювати ізоціануратні цикли за участю одного зі зв'язків ($\text{N}=\text{C}$ або $\text{C}=\text{O}$) за різними механізмами: аніонним, катіонним або вільно радикальним [8,9]. Відомо, що каталізатором циклотримерізації ізоціанатів при одержанні ізоціануратовмісних полімерів можуть слугувати карбоксилати лужних металів, ефективність яких зростає при підвищенні температури [9–11]. Утворення натрій карбоксилату може відбуватись навіть за кімнатної температури внаслідок взаємодії натрій гідроксиду з вугільною кислотою, продуктом взаємодії вуглекислого газу і води. Саме вуглекислий газ (поглинається розчином НС з атмосфери, вивільняється при додаванні НС до МДІ) відіграє основну роль при утворенні карбоксилатних структур, що разом з багатофункціональним каталізатором дибутилдилауратом олова створюють селективну каталітичну систему. Дія такої селективної каталітичної системи може приводити до часткової тримерізації ізоціанатних груп з утворенням тривимірних просторових структур і додаткових міжмолекулярних взаємодій між органічною та неорганічною фазами. Результатом цього може бути поява на температурних залежностях в'язкопружних характеристик, зокрема на залеж-

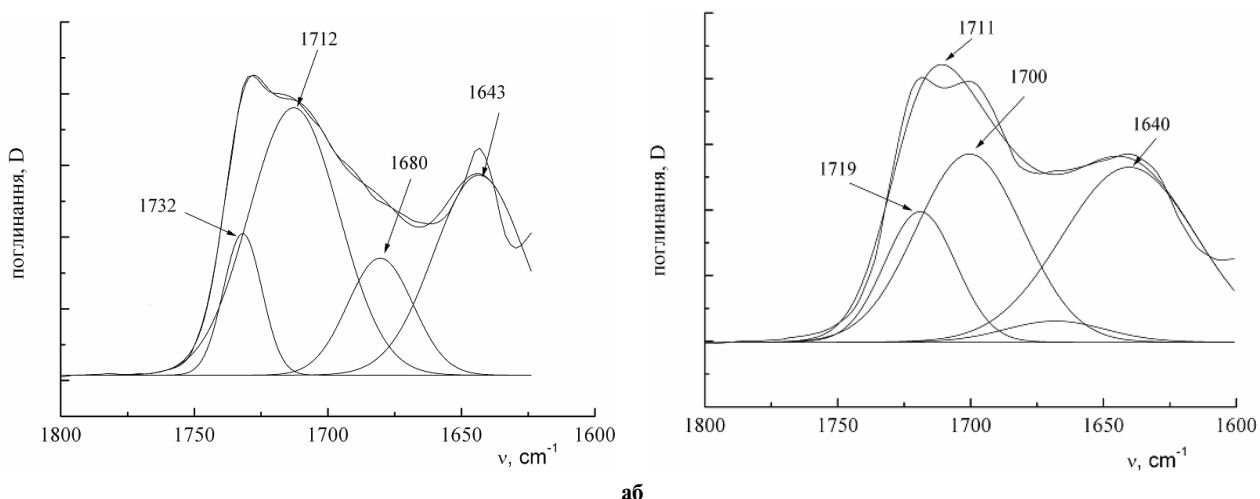


Рис. 1. ІЧ-спектри після розкладання за методом Гауса в діапазоні 1600–1850 cm^{-1} зразків $\text{ОНК}_{\text{ТДИ}}$ та $\text{ОНК}_{\text{ФДИ}}$, що містять 10 мас.% НС

ності тангенса кута механічних втрат, високо-температурних релаксацийних переходів [6–8].

Наявність у структурі $\text{ОНК}_{\text{ТДИ}}$ та $\text{ОНК}_{\text{ФДИ}}$ ізоціануратних циклів підтверджена методом ФПІЧ-спектроскопії. Характеристичні смуги, за якими ідентифікують ізоціануратні кільця, розташовані за 1710 та 1410 cm^{-1} , що добре відомо та вивчено [10–12]. Смуги коливань ізоціануратних циклів накладаються на смуги коливань, що характерні для карбонільних груп, і проявляються в діапазоні частот 1650–1800 cm^{-1} складним контуром [10–12]. При розділенні піків за методом Гауса (рис. 1) виділені піки за 1712 cm^{-1} (рис. 1,а) та 1711 cm^{-1} (рис. 1,б), а також одиничні піки за 1410 cm^{-1} (не наведені) однозначно вказують на наявність в обох системах ізоціануратних циклів, як було показано раніше [10–13].

Дослідження методом термогравіметрії також підтвердили формування триізоціануратних структур в системах [5,10,11].

Особливості хімічної будови та фазової морфології обох серій $\text{ОНК}_{\text{ТДИ}}$ та $\text{ОНК}_{\text{ФДИ}}$ з різним вмістом неорганічної складової оцінено методом динамічного механічного аналізу. На рис. 2 наведено температурні залежності динамічного модуля пружності (E') та тангенса кута механічних втрат ($\tan\delta$) для $\text{ОНК}_{\text{ТДИ}}$ з різним вмістом НС, а в табл. 1 – їх в'язкопружні характеристики.

Про складну багаторівневу морфологію $\text{ОНК}_{\text{ТДИ}}$ свідчить наявність, крім основного, α -релаксацийного переходу в інтервалі температур від -90°C до 20°C , ще кількох додаткових температурних переходів в інтервалі температур, вищих за температуру склування. Основний

α -релаксацийний перехід $\text{МДІ}_{\text{ТДИ}}$ та $\text{ОНК}_{\text{ТДИ}}$ є властивим для поліуретанів і зумовлений кооперативним рухом олігоетерної складової. Додаткові релаксацийні переходи на залежності $\tan\delta=f(T)$ проявляються у вигляді піків, а на залежності $E'(T)=f(T)$ в даній ділянці з'являється характер-

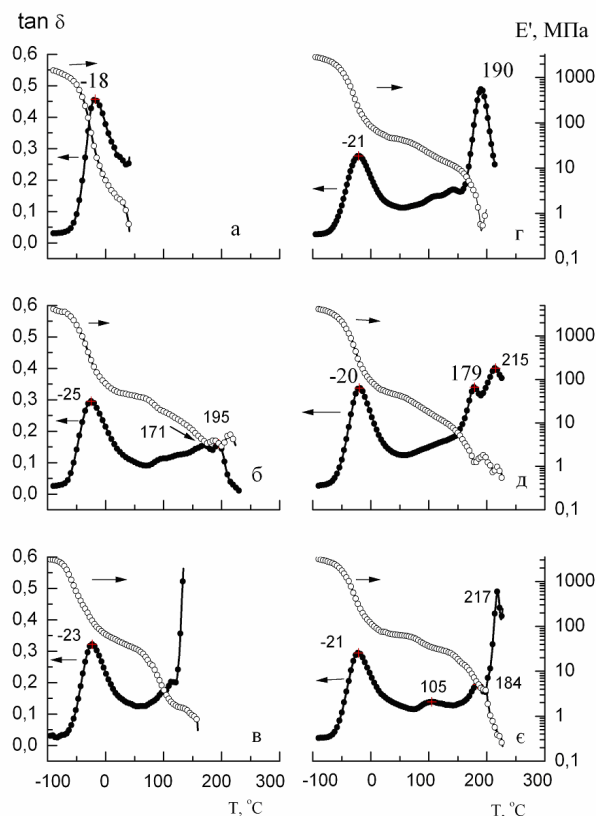


Рис. 2. Температурні залежності $\tan\delta$ і модуля пружності E' вихідної сітки $\text{МДІ}_{\text{ТДИ}}$ (а) та $\text{ОНК}_{\text{ТДИ}}$ з вмістом НС (мас.%): 10 (б), 20 (в), 30 (г), 40 (д) та 50 (е)

Таблиця 1
Склад та в'язкопружні характеристики ОНК_{ТДІ}
з різним вмістом НС

Склад МДІ _{ТДІ} :НС, мас.%	T _c , °C	tanδ _{max}	E' _{скл.} , МПа (T=-90°C)	E' ₂₅ , МПа (T=25°C)
100:0	-18	0,45	2555	12
90:10	-25	0,16	1900	31
80:20	-23	0,32	3720	92
70:30	-21	0,28	2750	52
60:40	-20	0,34	4180	53
50:50	-21	0,29	3130	75

не плато.

З рис. 2 видно, що T_c для всіх ОНК_{ТДІ}, порівняно з вихідною МДІ_{ТДІ}, зсувається на декілька градусів в діапазон від'ємних температур, але інтенсивність переходу склування залишається практично сталою незалежно від складу. Такий зсув T_c при дослідженні поліуретановмісних композицій в багатьох випадках пов'язують з поглибленням мікрофазового розшарування, зумовленого перерозподілом фізичних взаємодій між компонентами системи.

Для всіх композицій ОНК_{ТДІ} на залежності tanδ=f(T) в інтервалі температур 70–150°C спостерігаємо також малоінтенсивні, але чіткі максимуми. Для фазовоподілених бінарних полімерних систем наявність такого переходу, як правило, асоціюється з утворенням міжфазових ділянок. Для досліджуваних систем їхнє походження може бути зумовлене формуванням на межі поділу фаз адсорбованим на поверхні частинок неорганічної фази шару полімеру, утвореного завдяки водневим зв'язкам між карбоксилем та NH групами органічної складової із силосановими ≡Si-O-Si≡ і силанольними групами ≡Si-OH неорганічної фази. Тобто, утворюються структури, які спостерігали автори робіт [14,15], та які являють собою інкапсульовані в полімерну оболонку частинки натрій силікату, так звані «core-share» морфологічні утворення, з'єднані між собою ковалентними або водневими зв'язками. В інтервалі температур від 150 до 250°C на наведених залежностях спостерігаються також високотемпературні переходи. Як було показано авторами [5–7], наявність у структурі полімерної сітки ізоціануратних циклів веде до появи відповідних високотемпературних релаксаційних переходів на температурних залежностях механічних втрат.

При збільшенні вмісту НС в ОНК_{ТДІ} спостерігається загальна тенденція зростання значень модуля пружності в склоподібному стані (при

T=-90°C) та при T=25°C, відповідно E'_{скл.} та E'₂₅ (табл. 1), що, ймовірно, є результатом формування та збільшення густини структурованої сітки, яка утворюється частинками мікрорегелю.

В'язкопружні залежності для ОНК_{ІФДІ} з різним вмістом НС також вказують на складну багатофазову або багаторівневу морфологію композицій на основі циклоаліфатичного ізофорондіізоціанату (рис. 3). Про це свідчать декілька температурних переходів, які мають місце в діапазоні як від'ємних, так і позитивних температур і які на залежностях tanδ=f(T) визначаються у вигляді кількох піків, а на залежностях E'(T)=f(T) – кількох плато. Низькотемпературний релаксаційний перехід відповідає поліуретановій складовій, а саме – етеровому компоненту з T_c=-10°C. Для вихідного МДІ_{ІФДІ} на температурних залежностях tanδ також спостерігається пік при T=105°C (рис. 3), який відповідає релаксаційному переходу «жорсткого» уретанового блоку у поліуретансечовині. Показано, що для ОНК_{ІФДІ} композицій практично не змінюється T_c етерової складової, але знижується висота відповідного релаксаційного переходу

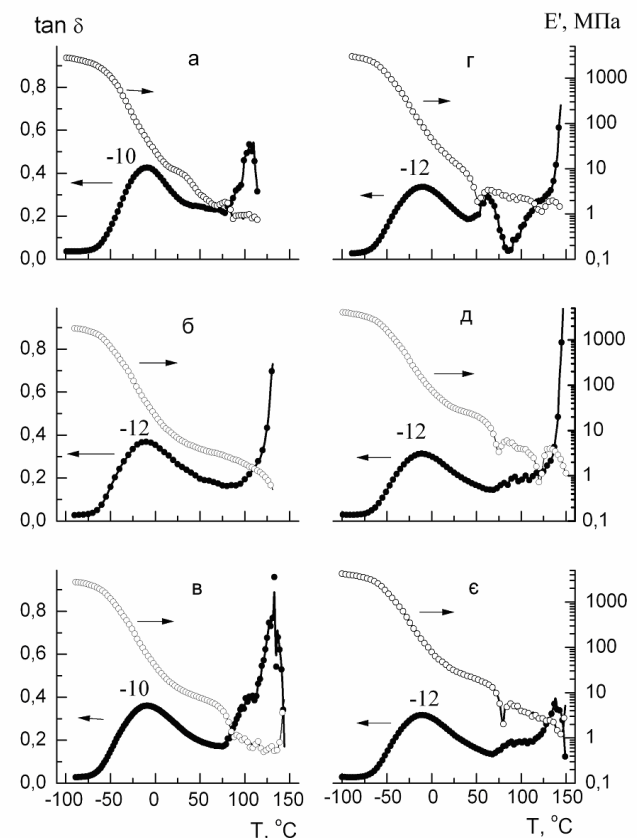


Рис. 3. Температурні залежності tanδ і модуля пружності E' вихідної сітки МДІ_{ІФДІ} (а) та ОНК_{ІФДІ} з вмістом НС (мас.%) :10 (б), 20 (в), 30 (г), 40 (д) та 50 (е)

$\tan\delta_{\max}$ (табл. 2). Основні зміни релаксаційної поведінки при введенні неорганічного компонента в МДІ_{1ФДІ} відбуваються в високотемпературному діапазоні. Так, при додаванні 10 мас.% НС в діапазоні високотемпературного переходу на залежностях $\tan\delta=f(T)$ спостерігається різке зростання механічних втрат (рис. 3,б), що може бути зумовлене руйнуванням уретанового блоку при введенні неорганічного компонента. При подальшому збільшенні вмісту НС в ОНК_{1ФДІ} у високотемпературному діапазоні на залежностях $\tan\delta=f(T)$ спостерігаються кілька релаксаційних переходів, які визначаються окремими максимумами або підвищенням механічних втрат у вигляді плеча (рис. 3,в–є).

Така релаксаційна поведінка зумовлена складним характером перебігу процесу формування органічної сітки при формуванні ОНК_{1ФДІ} в присутності неорганічної складової з вірогідною локалізацією молекул МДІ_{1ФДІ} навколо поверхні кластерів SiO₂, та утворенням слабкого водневого зв'язку з поверхневими гідроксильними групами.

Малопомітні максимуми, що спостерігаються для ОНК_{1ФДІ} в інтервалі температур близько 100°C (рис. 3,в,д,є) та 65°C (рис. 3,г), можуть свідчити про утворення міжфазових ділянок, походження яких може бути зумовлено формуванням на межі поділу фаз адсорбованим на поверхні неорганічних частинок шару полімеру. Склад та об'єм міжфазових ділянок залежить від концентрації НС та умов формування ОНК_{1ФДІ}.

Аналіз залежностей $E'(T)=f(T)$ показав, що введення 10 мас.% НС приводить до зниження значень $E'_{\text{скл}}$ та E'_{25} для ОНК_{1ФДІ} (табл. 2), що може бути пов'язане з руйнуванням деяких міжмолекулярних зв'язків в органічній фазі при введенні неорганічного компонента. Однак, при подальшому збільшенні вмісту НС значення $E'_{\text{скл}}$ та E'_{25} зростають, як це спостерігалось і для ОНК_{ТДІ}.

Про структурні зміни, що відбуваються в зразках ОНК_{ТДІ} та ОНК_{1ФДІ} в залежності від хімічної природи ізоціанатної складової та кількості введеного НС, свідчать залежності густини зразків від складу (рис. 4).

Як видно з рис. 4, для ОНК_{1ФДІ} в інтервалі 10 мас.% НС спостерігається більш інтенсивно виражений мінімум, ніж для ОНК_{ТДІ}. Тобто, в діапазоні 10 мас.% НС система ОНК_{1ФДІ} має значно меншу густину ніж ОНК_{ТДІ}. Залежність міцності зразків на розтяг для зразків обох серій від вмісту НС наведено на рис. 5.

Таблиця 2
Склад та в'язкопружні характеристики ОНК_{1ФДІ}
з різним вмістом НС

Склад МДІ _{1ФДІ} :НС, мас. %	T _c , °C	$\tan\delta_{\max}$	E' _{скл.} , МПа (T=-90°C)	E' ₂₅ , МПа (T=25°C)
100:0	-10	0,43	2700	8,8
90:10	-10	0,37	1800	6,8
80:20	-8	0,36	2770	12,8
70:30	-9	0,34	3000	13,9
60:40	-10	0,32	4070	31,3
50:50	-10	0,32	3950	30,8

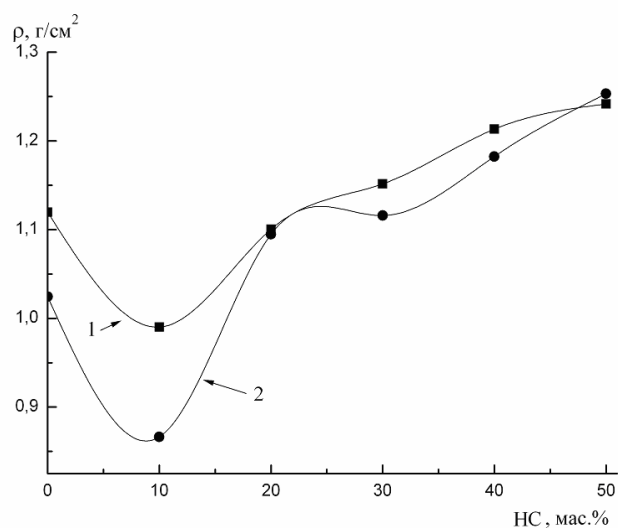


Рис. 4. Залежність густини зразків ОНК_{ТДІ} (1) та ОНК_{1ФДІ} (2) від вмісту НС

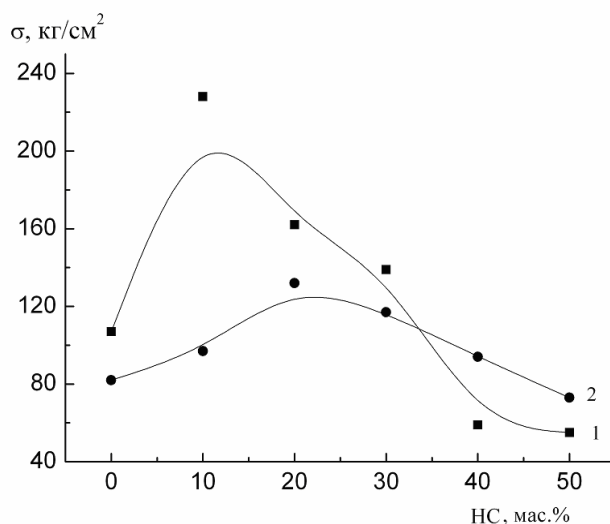


Рис. 5. Залежність міцності зразків ОНК_{ТДІ} (1) та ОНК_{1ФДІ} (2) на розтяг від вмісту НС

На залежності міцності зразків $\text{ОНК}_{\text{ТДІ}}$ (рис. 5, крива 1) спостерігаємо максимум в інтервалі 10 мас.% НС і зростання міцності більш ніж удвічі в порівнянні з вихідним $\text{МДІ}_{\text{ТДІ}}$. Збільшення кількості НС до 20 або 30 мас.% в системі призводить до поступового зниження її міцності, вона стає навіть нижчою за показники вихідної $\text{МДІ}_{\text{ТДІ}}$ при концентрації НС 50 мас.%.

Для зразків $\text{ОНК}_{\text{ІФДІ}}$ (рис. 5, крива 2), спостерігаємо зростання міцності (максимум в при 20% НС), але збільшення концентрації НС призводить до поступового зниження міцності в інтервалі концентрацій 30–50 мас.%. При вмісті НС 50 мас.% значення міцності стають мінімальними, нижчими за вихідну $\text{МДІ}_{\text{ІФДІ}}$.

При порівнянні міцності зразків видно, що зразки першої серії, отримані на основі $\text{МДІ}_{\text{ТДІ}}$, більш ніж удвічі перевищують міцність зразків $\text{ОНК}_{\text{ІФДІ}}$ при вмісті НС 0–20 мас.%, але втрачають її при збільшенні кількості НС до 40–50 мас.%.

Відносне подовження зразків при розриві обох серій також залежить від хімічної природи ізоціанатної складової та вмісту СН в композиціях.

На кривій відносного подовження $\text{ОНК}_{\text{ТДІ}}$ (рис. 6, крива 1) спостерігається максимум при вмісті НС 10%, а при збільшенні вмісту НС від 10 до 40% спостерігається пропорційне зниження показників відносного подовження, які в інтервалі концентрацій НС 40–50% набувають мінімальних значень. Показники відносного подовження зразків другої серії $\text{ОНК}_{\text{ІФДІ}}$, на

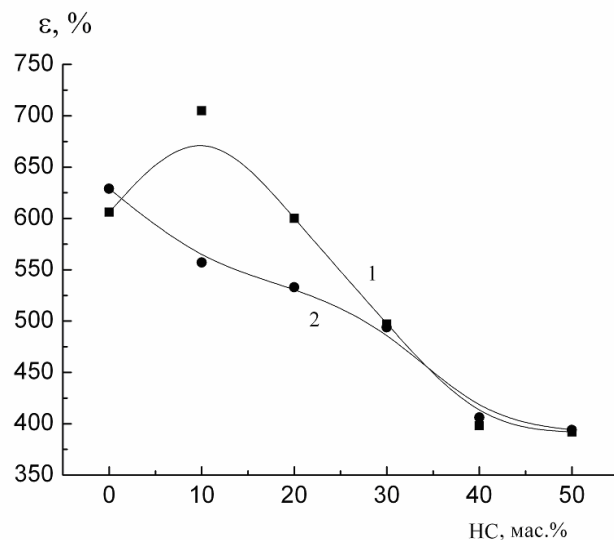


Рис. 6. Залежність відносного подовження при розриві від вмісту НС в $\text{ОНК}_{\text{ТДІ}}$ (1) та $\text{ОНК}_{\text{ІФДІ}}$ (2)

відміну від першої, при введенні НС знижуються, тобто тільки погіршують свої показники в порівнянні з вихідним $\text{МДІ}_{\text{ІФДІ}}$, їх значення для обох серій в інтервалі 30–50% НС майже збігаються.

Особливості формування $\text{ОНК}_{\text{ТДІ}}$ та $\text{ОНК}_{\text{ІФДІ}}$ аналізували з врахуванням двох точок зору: з погляду утворення тривимірних структур, що формуються в результаті взаємодії неорганічних часток, та з погляду структуроутворення органічної складової в присутності неорганічної, що особливо важливо, коли вміст останньої в системі відносно невеликий, і з цієї причини вона не може утворювати безперервну просторову сітку, але може впливати на протікання реакцій тверднення [1–3].

Якщо детально аналізувати утворення неорганічних структур при формуванні $\text{ОНК}_{\text{ТДІ}}$ та $\text{ОНК}_{\text{ІФДІ}}$, то, як засвідчує Айлер [9], в разі полімеризації неорганічної фази за певних умов при взаємодії неорганічних часток утворюються структури у формі циклів, які зшиваються в паралельних площинах в щільні тривимірні структури з мінімальною кількістю гідрофільних силанольних (Si–OH) груп. Далі, в залежності від умов, процес полімеризації може призводити до неорганічних фрагментів, об'єднаних в тривимірні сітки гелю [1,9,14,15], які надалі можуть ставати центрами утворення суцільної просторової сітки і, звісно, змінювати властивості полімерів. Так, при внесенні НС 10 мас.% до $\text{МДІ}_{\text{ТДІ}}$ спостерігаємо різке підвищення міцності та відносного подовження при розриві кінцевого матеріалу, але на фоні цих максимумів відбувається різке зниження густини зразків. Таку поведінку зразків можна пояснити зменшенням кількості вільних неорганічних часток, необхідних для утворення просторової сітки, тому формується більш пухкий каркас з органічної сітки, що підтверджується зниженням густини зразків. Якщо об'ємна концентрація неорганічної складової досить велика, то полімер, адсорбований у вигляді плівки на поверхні, сам може утворювати просторову сітку, що пронизує весь об'єм, а неорганічні частки є ніби додатковими вузлами просторової полімерної сітки.

Але в разі структуроутворення органічної складової в присутності неорганічної при формуванні $\text{ОНК}_{\text{ТДІ}}$ та $\text{ОНК}_{\text{ІФДІ}}$ систем, саме внесення неорганічної складової може створювати умови для виникнення селективних каталітичних систем [9–11], які впливають на процес формування в органічній складовій складних топологічних сітчастих структур, зокрема фраг-

ментів ізоціануратної сітки при помірних температурах (до 80°C). Виникнення таких фрагментів в ОНК_{ТДІ} зумовлює поділ органічної складової на фази, про що свідчить поява високотемпературного релаксаційного переходу, але такий високотемпературний релаксаційний перехід відсутній у систем ОНК_{ІФДІ}. При вмісті 10 мас.% НС системи обох серій мають найнижчі показники густини, але ОНК_{ТДІ}, що містять фрагменти ізоціануратної сітки, мають значно вищі показники густини, міцності та відносного подовження на відміну від ОНК_{ІФДІ}. Фазова морфологія отриманих композитів притаманна двофазовим системам, про формування в них значних за обсягом міжфазових ділянок свідчить наявність релаксаційних переходів в температурному інтервалі 70–150°C і зумовлено не тільки структурно-топологічними особливостями органічної складової, але й присутністю неорганічної фази та міжфазовою взаємодією між органічною та неорганічною фазами.

Висновки

Встановлено, що ОНК, синтезовані на основі макродіізоціанатів різної хімічної будови із застосуванням водного розчину НС мають складну багаторівневу фазову морфологію, що зумовлено не тільки структурно-топологічними особливостями органічної складової, але й присутністю неорганічної фази та міжфазовою взаємодією між органічною та неорганічною фазами. Показано, що імовірно є утворення структур ОНК, що являють собою інкапсульовані в полімерну оболонку частинки натрій силікату, так звані «core–shell» структури, з'єднані між собою ковалентними або водневими зв'язками. Густина, в'язкопружні та механічні властивості ОНК визначаються як типом макродіізоціанату, так і вмістом неорганічної складової.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Kickelbick G.* Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol.28. – P.83-114.
2. *Pagliaro M.* Silica-based materials for advanced chemical applications. – UK: Cambridge, 2009. – 192 p.
3. *Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites / C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall // J. Mater. Chem.* – 2005. – Vol.15. – P.3559-3592.
4. *Sperling L.H.* Interpenetrating polymer networks and related materials. – New York: Plenum Press, 1981. – 265 p.
5. *Особливості формування та властивості органо-неорганічних систем на основі силікату натрію / Бровко О.О., Горбач Л.А., Луцик О.Д. та інші // Полімерний журнал* – 2013. – Т.35. – № 4. – С.371-375.
6. *В'язкопружні властивості органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію / Бровко О.О., Горбач Л.А., Луцик О.Д. та інші. // Доповіді НАН України* – 2013. – № 3. – С.112-117.
7. *Синтез і дослідження особливостей фазової морфології одночасних органо-неорганічних ВПС на основі макродіізоціанату, метакрилатів та водного розчину силікату натрію / Бровко О.О., Горбач Л.А., Луцик О.Д. та інші // Полімерний журнал.* – 2015. – № 2. – С.179-185.
8. *Saunders J.N., Frisch K.S.* Polyurethanes: chemistry and technology. – New York: Interscience, 1962. – 470 p.
9. *Айлер Р.* Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч.1. – 416 с.
10. *Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г.* Полимеризация изоцианатов // *Успехи химии.* – 1972. – Т.41. – № 9. – С.1672-1695.
11. *Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г.* Кинетика и механизм каталитической циклотримеризации и полициклотримеризации изоцианатов // *Успехи химии.* – 1985. – Т.54. – № 11. – С.1866-1898.
12. *Преч Е., Бюльманн Ф., Афвольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2006. – 436 с.
13. *Горбач Л.А.* Про деякі особливості формування органо-неорганічних систем, які містять кремній // *Полімерний журнал.* – 2014. – Т.36. – № 1. – С.47-52.
14. *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 // *Eur. Polym. J.* – 2004. – Vol.40. – No. 7. – P.1477-1487.
15. *Tognonvi M., Soro J., Rossignol S.* Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2012. – Vol.358. – P.81-87.

Надійшла до редакції 03.12.2019

THE FEATURES OF FORMATION, PHASE MORPHOLOGY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES BASED ON MACRODIISOCYANATE AND WATER SOLUTION OF SODIUM SILICATE

L.A. Gorbach*, O.D. Lutsik, N.V. Babkina, O.O. Brovko

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

* e-mail: gorbachla@bigmir.net

Physicochemical properties, viscoelastic behavior, and phase morphology of two series of organic-inorganic composites consisting of macrodiisocyanate and water solution of sodium silicate were investigated. Macrodiisocyanate was synthesized from aromatic 2,4-toluidendiisocyanate and cycloaliphatic isopharondiisocyanate for the first and second series, respectively. The formation of isocyanurate cycles in both series of composites was confirmed by FTIR-spectroscopy data using Gauss spectral decomposition method. It was stated that density, mechanical and viscoelastic properties of the synthesized organic-inorganic composites depend on both macrodiisocyanate type and sodium silicate content. Results of dynamic mechanical analysis allows concluding that organic-inorganic composites reveal a complicated multilevel phase morphology caused by the presence of inorganic phase and interphase interaction between inorganic and organic phases. The features of the formation of both composite series were analyzed with respect to both the formation of three-dimensional structures resulted from the interaction of inorganic particles and the structuration of organic component in the presence of inorganic one. Formation of «core-share» morphology was assumed believable.

Keywords: organic-inorganic composite; sodium silicate; macrodiisocyanate; phase morphology.

REFERENCES

- Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28, pp. 83-114.
- Pagliari M., *Silica-based materials for advanced chemical applications*. Royal Society of Chemistry, 2009. 192 p.
- Sanchez C., Julian B., Bellevile P., Popall M. Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, vol. 15, pp. 3559-3592.
- Sperling L.H., *Interpenetrating polymer networks and related materials*. Plenum Press, New York, 1981, 265 p.
- Brovko O.O., Gorbach L.A., Lucik O.D., Sergeyeva L.M., Lebedyev Ye.V. Osoblyvosti formuvannya ta vlastyvoli organo-neorganichnykh system na osnovi sylikatu natriyu [Peculiarities of formation and properties of organic-inorganic systems based on sodium silicate]. *Polimernij Zhurnal*, 2013, vol. 35, no 4, pp. 371-375. (in Ukrainian).
- Brovko O.O., Gorbach L.A., Lucik O.D., Sergeyeva L.M., Lebedyev Ye.V. V'yazkopruzni vlastyvoli organo-neorganichnykh kompozytiv na osnovi sylikatu natriyu [Viscoelastic properties of organic-inorganic composites based on sodium silicate]. *Dopovidi Natsional'noyi Akademii Nauk Ukrainy*, 2013, no. 3, pp. 112-117. (in Ukrainian).
- Brovko O.O., Gorbach L.A., Lucik O.D., Sergeyeva L.M. Syntez i doslidzhennya osoblyvosti fazovoyi morfologiyi odnochasnykh organo-neorganichnykh VPS na osnovi makrodiizotsianatu, metakrilativ ta vodnogo rozchynu sylikatu natriyu [Synthesis and phase morphology investigation of simultaneous organic-inorganic IPNs based on diisocyanate, dimethacrylate, and water solution of sodium silicate]. *Polimernij Zhurnal*, 2015, no. 2, pp. 179-185. (in Ukrainian).
- Saunders J.N., Frisch K.S., *Polyurethanes: chemistry and technology, part 1*. Interscience, New York, 1962. 470 p.
- Ajler R., *Khimiya kremnezema, Chast' I* [Chemistry of silica. Part I]. Mir, Moscow, 1982. 416 p. (in Russian).
- Tiger R.P., Sarynina L.I., Entelis S.G. Polimerizatsiya izotsianatov [Polymerization of isocyanates]. *Uspekhi Khimii*, 1972, vol. 41, no. 9, pp. 1672-1695. (in Russian).
- Zhitinkina A.K., Shibanova N.A., Tarakanov O.G. Kinetika i mekhanizm kataliticheskoi tsiklotrimerizatsii i politsiklotrimerizatsii izotsianatov [Kinetics and mechanism of the catalytic cyclotrimerisation and polycyclotrimerisation of isocyanates]. *Uspekhi Khimii*, 1985, vol. 54, no. 11, pp. 1866-1898. (in Russian).
- Prech E., Bjul'mann F., Affol'ter K., *Opreделение stroeniya organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Determination of the composition of organic compounds: tables of spectral data]. Mir, Moscow, 2006. 436 p. (in Russian).
- Gorbach L.A. Pro deyaki osoblyvosti formuvannya organo-neorganichnykh system, yaki mistyat kremnii [About some features of the formation of organic-inorganic systems containing silicon]. *Polimernij Zhurnal*, 2014, vol. 36, no. 1, pp. 47-52. (in Ukrainian).
- 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.
- Tognonvi M.T., Soro J., Rossignol S. Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, pp. 81-87.