

М. В. Юрженко, Є. П. Мамуня, Ж. Буато, Ж. Сетр, академік
НАН України Є. В. Лебедєв

Аномальна поведінка кінетичних параметрів під час формування структури органо-неорганічних полімерних систем

The dependences of physical characteristics during forming a structure of organic-inorganic systems (OIS) are investigated. The anomalous non-monotonic tendency of changing the physical parameters is found. This effect is explained by a complicated structure of OIS that consists of two interpenetrating hybrid organic-inorganic networks which are characterized by different rates of forming.

Як правило, зміна фізичних параметрів під час формування структури термореактивних полімерних систем в процесі полімеризації має монотонний характер [1–3]. Зі зростанням вмісту однієї із складових в об'ємі полімеру, що формується, значення кінетичних параметрів, таких як константа швидкості реакції, час гелеутворення, час тверднення тощо, змінюються послідовно, відповідним чином змінюються і фізичні властивості системи [4–6]. Така зміна фізичних параметрів є логічною та обгрунтованою загалом для гомополімерів та композицій на їх основі. Проте органо-неорганічні полімерні системи (ОНС) — це новий клас полімерів, властивості яких та особливості формування їх структури вивчені ще не достатньо [7]. Метою даної роботи було дослідження зміни фізичних параметрів залежно від процесу формування структури ОНС.

Результати та обговорення експерименту. ОНС були отримані при твердненні реактивної суміші органічного і неорганічного компонентів як результат реакцій вільних NCO-груп органічного компоненту з OH-групами неорганічного компоненту — металсилікату (МС). Детально процес синтезу ОНС описаний в [8–10]. Число NCO-груп регулювалося зміною співвідношення між двома складовими органічного компоненту: високомолекулярного ($M_n = 4500$) уретанового олігомеру (УО) з 3,6% вільних NCO-груп та низькомолекулярного ($M_n = 250$) ізоціанатвмісного модифікатора (ІМ), що містив 32% NCO-груп. Очікувалося, що зі збільшенням вмісту NCO-груп в органічній частині фізичні (кінетичні) параметри, які характеризують процес формування структури, будуть змінюватися монотонно, оскільки співвідношення між органічною та неорганічними складовими підтримувалося постійним, змінювався лише вміст реакційноздатних NCO-груп в органічному компоненті — від 3,6 до 32% при варіюванні співвідношення ІМ/УО від 0/1 до 1/0.

На рис. 1 зображено метод визначення часу, гелеутворення t_g (моменту часу, коли в об'ємі композиції формується просторова гібридна органо-неорганічна сітка), який одночасно визначався з реокінетичних та електрометричних вимірювань. Спостерігається добра кореляція між кривими в'язкості та електропровідності, тобто можна говорити, що вплив хімічного складу на процес формування структури ОНС та умови переносу заряду має однаковий характер.

Експериментальні дані, отримані в процесі полімеризації ОНС (рис. 2–4) демонструють аномальні немонотонні залежності кінетичних параметрів від вмісту NCO-груп, з максимумом або мінімумом в області середніх концентрацій NCO-груп. Так, в області малих

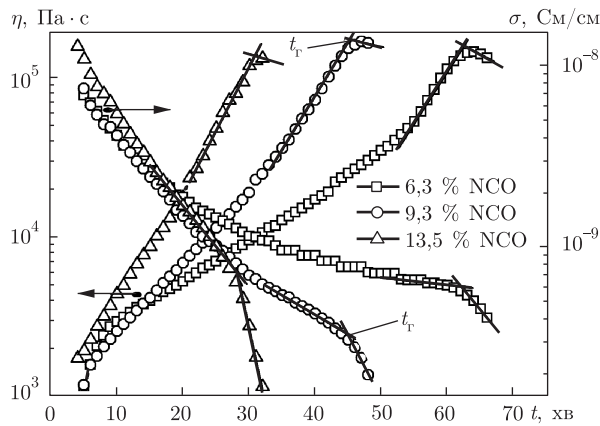


Рис. 1

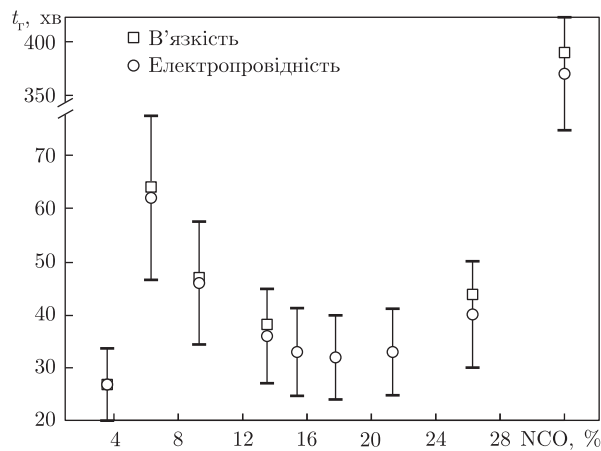


Рис. 2

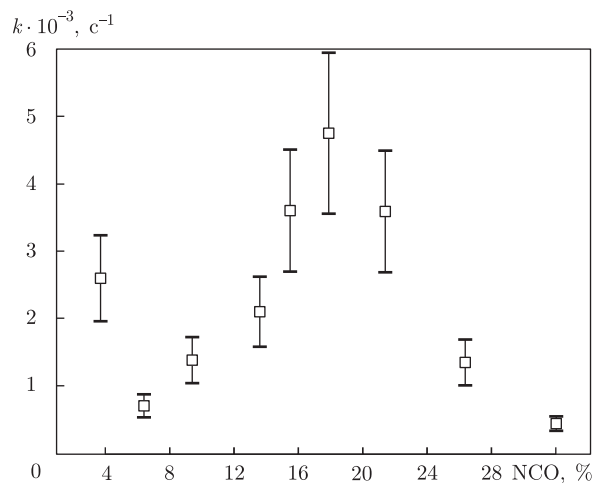


Рис. 3

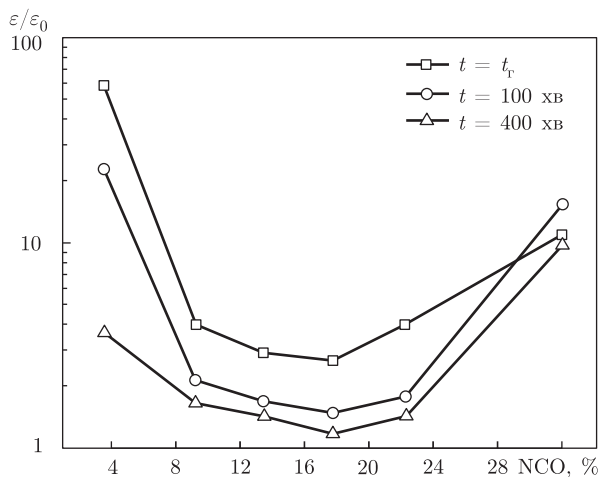


Рис. 4

концентрацій NCO-груп час гелеутворення t_g монотонно зменшується та досягає свого мінімуму при 18% NCO-груп (див. рис. 2), при цьому константа швидкості реакції k швидко зростає та досягає максимуму при тому ж вмісті NCO-груп (див. рис. 3). Така картина зміни кінетичних параметрів є логічною, оскільки є результатом підвищення вмісту реакційноздатних NCO-груп в реакційній суміші. Проте надалі, з перевищенням 18% вмісту NCO-груп, час гелеутворення знову починає зростати, а швидкість реакцій сповільнюватися. Така ж сама тенденція має місце і для залежностей відносної діелектричної проникності систем $\varepsilon/\varepsilon_0$ (де ε_0 — значення діелектричної проникності отвердненої системи відповідно для кожної композиції) від вмісту NCO-груп (див. рис. 4). Ці залежності є ідентичними для різного часу протікання процесу полімеризації, наприклад як для моменту гелеутворення $t = t_g$, так і для подальших стадій тверднення — $t = 100$ хв і $t = 400$ хв.

Такі аномальні залежності важко описати одним простим механізмом, пояснити їх можна складним характером міжфазної взаємодії органічного та мінерального компонентів в ході реакції полімеризації. В області малих значень вмісту NCO-груп в об'ємі ОНС, коли в органічній фазі переважає високомолекулярний УО, формується рідкошита гібридна

органонеорганічна сітка УО-МС, в той час як щільношита гібридна органонеорганічна сітка ІМ-МС утворюється у вигляді кластерів і переважно локалізована в граничній області поблизу поверхні мінеральної фази. При збільшенні кількості НСО-груп швидкість реакції зростає внаслідок помітного внеску реакцій ІМ з МС, а кластери утворюють агрегати. Подальше збільшення НСО-груп (більше 18%) призводить до формування домінуючої гібридної органонеорганічної сітки ІМ-МС, яка завдяки високій швидкості реакції низькомолекулярного ІМ з неорганічним компонентом та значній кількості реакційноздатних НСО-груп, швидко утворює неперервний щільноупакований шар поблизу поверхні мінеральної фази, який заважає протіканню подальших реакцій між органічною та неорганічною фазами і, відповідно, впливає на кінетичні параметри, які відображають уповільнення швидкості полімеризації.

Таким чином, показано, що така аномальна немонотонна поведінка фізичних параметрів, які характеризують процес формування структури, пов'язана зі складною, специфічною будовою органонеорганічних систем, яка непритаманна для звичайних полімерних матеріалів.

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – Москва: Энергия, 1973. – 415 с.
2. Чернин И. З., Сметлов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – Москва: Химия, 1982. – 232 с.
3. Lipatov Y. S., Alekseeva T. T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. – Berlin: Springer, 2007. – 234 p.
4. Павлов В. И., Збанацкая Н. Л., Веселовский Р. А. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на прочность отвержденных композиций на основе полиизоцианата // Пластич. массы. – 1988. – № 10. – С. 15–17.
5. Ищенко С. С., Росовицкий В. Ф., Придатко А. Б. и др. Влияние органических модификаторов на формирование органосиликатных полимерных композиций // Журн. прикл. химии. – 1998. – Вып. 11. – С. 1929. – 1933.
6. Давиденко В. В., Будзинская В. Л., Сыровец А. П. и др. Реокинетика отверждения полимерных органонеорганических композиций, содержащих алюмофосфаты // Полімер. журн. – 2006. – 28, № 1. – С. 63–68.
7. KICKELBICK G., ed. Hybrid Materials. – Darmstadt: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. – 498 p.
8. Мамуня Є. П., Мишак В. Д., Лебедев Є. В. Синтез та електричні властивості полімерних композицій на основі уретанових олігомерів та неорганічного гідроксилвмісного компоненту // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 1. – С. 40–45.
9. Mamunya Ye. P., Shtompel V. I., Lebedev E. V. et al. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components // Europ. Pol. J. – 2004. – 40, No 10. – P. 2323–2331.
10. Сычев М. М. Неорганические клеи. – Ленинград: Химия, 1986. – 153 с.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Лабораторія полімерних матеріалів і біоматеріалів,
Університет Клод Бернар Ліон 1, Ліон, Франція

Надійшло до редакції 21.02.2008