

УДК:678.686:546.185

Властивості гібридних композицій на основі уретанового олігомеру в залежності від агрегатного стану неорганічного гідроксилвмісного компонента

В.Д. Мишак, В.В. Семиног, С.В. Остапюк

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Вивчені властивості гібридних композицій на основі уретанового олігомеру в залежності від агрегатного стану неорганічного гідроксилвмісного компонента. Показано, що зміною фізичного стану неорганічної складової (силікату натрію) можна впливати на кінетику процесу структуроутворення орґано-неорґанічних композитів, їх фізико-механічні, сорбційні та інші властивості.

Вступ. Важливе місце в сучасному полімерному матеріалознавстві займають гібридні наноматеріали [1–3], які є перспективними для багатоцільового використання. Останнім часом, спостерігається помітне підвищення уваги дослідників до розробки та вивчення гібридних композитів, що одержуються методом золь-гель технології. Одною із важливих переваг золь-гель синтезу є можливість варіювати фрагменти орґанічних і неорґанічних складових на молекулярному рівні, здійснюючи спрямований синтез гібридних наноматеріалів. Такі матеріали можуть мати задані функціональні властивості, зокрема, серед відомих матеріалів, які знайшли своє застосування можна навести приклади використання гібридних матеріалів в якості носіїв каталізаторів [4], тонких нанорозмірних плівок і покриттів [5], мембранних матеріалів [6], ізолюючих композиційних матеріалів [7], матеріалів з контрольованим розміром пор [8], носіїв поверхнево-активних речовин [9], або спеціальних добавок у вигляді біологічно активних молекул [10], пігментів [11], люмінофорів [12], барвників [13] та ін.

Одержання гібридних матеріалів більш простим методом є їх формування у процесі їх сумісної полімеризації із сумішей рідких орґанічного та неорґанічного компонентів [14–16]. Використовуючи олігомери різного хімічного складу неорґанічної і орґанічної природи, змінюючи їх співвідношення можливо одержувати гібридні полімерні матеріали з широким спектром властивостей, зокрема підвищувати термостабільність, вогнестійкість, механічну міцність орґанічної матриці і покращити деформаційні, адгезійні властивості неорґанічної фази. Структура таких гібридних орґано-неорґанічних нанокомпозицій (ГОНК) являє собою систему, яка включає фази орґанічного і неорґанічного компонентів та фазу, яка є продуктом їх взаємодії. В залежності від хімічного

складу орґанічної та неорґанічної складових можна отримувати гібридні композити з широким діапазоном властивостей [17–19]. Проведені раніше [20] дослідження синтезу гібридних орґано-неорґанічних композитів на основі ізоціанатвмісних уретанових олігомерів і неорґанічних олігомерів дозволили одержати еластичні ГОНК з комплексом цінних властивостей.

Іншим методом одержання полімерних гібридних композитів є їх формування шляхом введення в полімерні матриці функціоналізованих наповнювачів неорґанічної природи [21–23]. Покращення характеристик і зміна структури матриці при цьому досягається при введенні в полімер невеликої кількості (до 1 %) вискодисперсних наповнювачів неорґанічної природи, таких як карбонат кальцію, аеросил, тальк та ін. з привитими на їх поверхню функціональними групами різного типу [23].

Мета роботи. Вивчення процесу формування і впливу різних співвідношень вихідних компонентів та фізичного стану неорґанічної фази на кінетику структуроутворення, фізико-механічні та сорбційні характеристики гібридних орґано-неорґанічних композитів (ГОНК) на основі уретанового олігомеру (форполімеру) і неорґанічної складової у вигляді водного розчину силікату натрію, в одному випадку, та сухого порошкоподібного силікату натрію, в іншому.

Об'єкти та методи дослідження. Гібридні орґано-неорґанічні композити на основі орґанічної складової у вигляді уретанового форполімеру, синтезовано з використанням складових: 2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ 80/20) і олігооксипропіленгліколю (Лапролу-2102) і неорґанічної складової – у вигляді водного розчину неорґанічного олігомеру (водного силікату натрію) та у вигляді сухого порошкоподібного силікату натрію сформовані при різних співвідношеннях

вихідних компонентів.

Синтез ГОНК вели в дві стадії. На першій стадії проводили синтез уретанового форполімеру. Реакцію вели з контролем вмісту NCO-груп в олігомері до концентрації 5–6 % (методика викладена в [20]). На другій стадії роботи в синтезований продукт при температурі 20 °С і постійному перемішуванні вводили водний розчин силікату натрію при відповідних концентраціях (0,5; 1,0; 3,0 і 5,0 % мас.) неорганічної складової. З одержаних ГОНК формували зразки для ІЧ-спектроскопічних, фізико-механічних та сорбційних досліджень. Паралельно, для визначення впливу фізичного стану неорганічної складової на властивості ГОНК, формували зразки із форполімеру і сухого силікату натрію порошкоподібного (ССНП), при відповідних його концентраціях (0,5; 1,0; 3,0 і 5,0 % мас.), який попередньо був висушений на електричній плиті протягом двох годин при температурі 150 °С, потім розмелений і досушений протягом 8 год. в термошкафу при температурі 100 °С до постійної маси. Для синтезу ГОНК використовували промисловий силікат натрію з модулем 2,8, що має загальну формулу $a \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot b \cdot \text{SiO}_2 \cdot c \cdot \text{H}_2\text{O}$, де b/a – силікатний модуль, c/a – водне співвідношення.

Визначення продуктів, що утворюються в результаті реакції полімеризації ГОНК, проводили методом ІЧ-спектроскопії. Спектри отримували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням. Зразки для досліджень у вигляді тонких плівок: а) вихідного форполімеру на основі ОПГ-2102 (тверднули під дією вологи повітря); б) суміші форполімеру з 1 % мас. водного силікату натрію (ВСН), в) суміші форполімеру з 1 % мас. сухого порошкоподібного силікату натрію (СПСН) формували на NaCl стеках. Вміст NCO-груп реєстрували за інтенсивністю смуги 2270 см^{-1} у спектрі ГОНК. Також було знято спектри із чистого ВСН і СПСН.

Кінетику процесу полімеризації вивчали на зразках ГОНК при вмісті ВСН і СПСН у композиції 1,0 % мас. шляхом вимірювання інтенсивності смуги 2270 см^{-1} , через певні проміжки часу при температурі 20 °С. Дослідження кінетики полімеризації проводили на приладі ІЧ-Фур'є спектрометрі – Тензор 37, для чого готували суміші, що склалися з 1,98 г ізоціанатного форполімеру і 0,02 г водного силікату натрію, а в другому випадку 0,02 г сухого порошкоподібного силікату натрію. Обидва зразки ГОНК ретельно перемішували, проміжок часу від змішування компонентів до першого запису вихідних ІЧ-спектрів складав не більше 3 хв., інтенсивність смуги цього запису I_0 приймали за вихідну і ототожнювали з вихідною концентрацією NCO-груп. Для того щоб простежити за ходом реакції (кінетику), реєстрували наступні спектри зразків через кожну годину при температурі 20 °С. Після того як були зняті всі спектри, проводили розрахунки кінетики полімеризації. Для цього на

ІЧ-спектрах визначали інтенсивність вихідного пучка (I_0), інтенсивність смуг поглинання NCO-груп (I_{NCO}) і СН-груп (I_{CH}). Поглинаюча здатність шару речовини характеризується оптичною щільністю (D), яку визначали, як $D_{\text{NCO}} = \lg I_0 / I_{\text{NCO}}$ і $D_{\text{CH}} = \lg I_0 / I_{\text{CH}}$. Для зменшення похибки аналізу скористалися відношенням інтенсивностей поглинання цих смуг, виражених в оптичних щільностях $(D_{\text{NCO}}/D_{\text{CH}})$ [33]. Числове значення цього відношення, зняте з вихідного спектру, приймали за 100% і робили перерахунок для всіх наступних спектрів. По отриманих даних будували залежності перетворення α (%) від часу τ (год.) і одержували кінетичні криві.

Вимірювання деформаційних характеристик (розривної міцності та відносного видовження) зразків гібридних композицій на основі ВСН і СПСН з різним їх вмістом проводили на розривній машині 2166P-5, при швидкості деформації 20 мм/хв. Для цього із композицій методом наливу у тефлонові форми формували плівки, з яких потім вирізали двохсторонні лопатки для випробувань товщиною 1 мм, шириною 5 мм і довжиною робочої частини 20 мм (ГОСТ 11262-80).

Сорбційні властивості ГОНК вивчалися на композиціях на основі органічного форполімеру і неорганічних компонентів, зазначених вище, при різному їх вмісті. Кількість сорбованої рідини визначали ваговим методом при зануренні зразків у воду. Через певні проміжки часу зразки виймали з рідини, протирали фільтрувальним папером і вимірювали зміну ваги. Час вимірювання не перевищував 1 хв.

Результати досліджень та їх обговорення.

Визначення продуктів, що утворюються в результаті реакції полімеризації ГОНК, проводили методом ІЧ-спектроскопії. Спектри отримували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням. Вміст NCO-груп

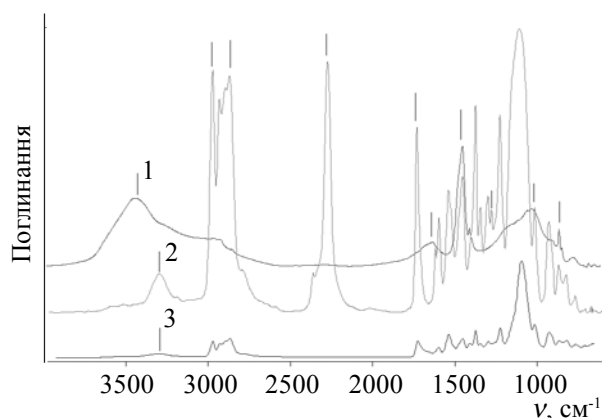


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних компонентів та гібридного органо-неорганічного композиту на їх основі: 1 – ІЧ-спектр порошкоподібного силікату натрію; 2 – ІЧ-спектр уретанвмісного органічного олігомеру(форполімеру) і 3 – ІЧ-спектр гібридного органо-неорганічного композиту

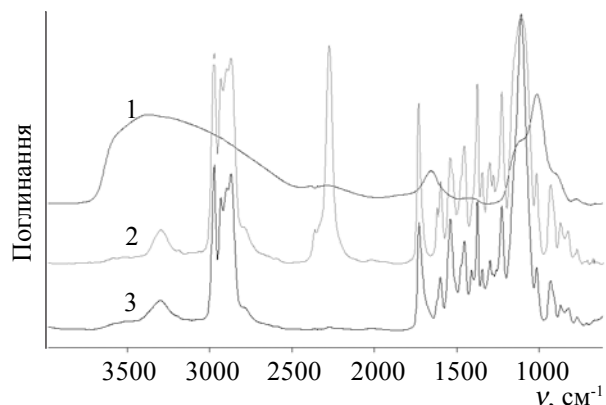


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідних компонентів та гібридного органо-неорганічного композиту на їх основі: 1 – ІЧ-спектр водного силікату натрію; 2 – ІЧ-спектр уретанвмісного органічного олігомеру (форполімеру); 3 – ІЧ-спектр гібридного органо-неорганічного композиту

реєстрували за інтенсивністю смуги 2270 см^{-1} у спектрі ГОНК.

На рис. 1, 2 наведені спектри вихідних та кінцевих продуктів реакції полімеризації органічного форполімеру та ВСН і СПСН відповідно, при вмісті останніх в композиціях 1 % мас.

Аналіз спектрів вихідних компонентів композиції показує, що найбільш характерними смугами для чистого форполімеру являються: $720, 840\text{--}880, 950, 1030, 1125, 1230, 1300, 1380, 1460, 1540, 1600, 1730, 2270\text{--}2290, 2880\text{--}2920$ та 3320 см^{-1} . Спектр ВСН характеризується смугами $900, 1070, 1100, 1260, 1390, 1740, 2970$ і 3450 см^{-1} , які відповідають за валентні коливання груп і зв'язків водного силікату натрію [24]. Наведені дані показують, що при взаємодії рідкого і порошкоподібного силікату натрію з ізоціанатними продуктами можуть проходити одночасно декілька конкурентних паралельних реакцій, наприклад, це можуть бути реакції NCO-груп, які характеризуються високим ступенем ненасиченості, з водою, з силікатом натрію та ін. [25, 26]. Ці хімічні реакції відбуваються переважно на межі розділу органічної та неорганічної фаз, у результаті чого формується специфічна структура ГОНК з присутністю хімічних зв'язків Si–O–C між мінеральним і органічним компонентами [16.17]. Відомо [26], що витрачання води рідкого силікату натрію на реакцію з NCO-групами приводить до утворення полісечовини і спричиняє зменшення числа молекул води, що припадають на один кремнійкисневий аніон, а це, в свою чергу може приводити до реакції поліконденсації силікату натрію [27]. Утворення полісечовини відбувається з виділенням вуглекислого газу, який реагує з іонами натрію, утворюючи кислий вуглекислий натрій, а це приводить до зменшення лужності водного розчину силікату, що також спричиняє його поліконденсацію.

Спектри кінцевих продуктів реакції полімеризації

форполімеру як з рідким так і порошкоподібним СН показують [28], що в результаті реакції змінилась інтенсивність смуг та виникли нові смуги, які характерні для сечовинних, ізоціануратних, гідроксильних та інших груп, відповідно зросла інтенсивність смуг $1240, 1460, 1560$ і 3320 см^{-1} та виникла нова смуга 1640 см^{-1} . Разом з тим, на спектрах полімеру зникла смуга 2270 см^{-1} , яка вказує на витрачання ізоціанатних груп у процесі реакції полімеризації та зменшилась інтенсивність смуги, характерної для гідроксильних груп, як у водному силікаті натрію ($3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), так і сухому порошкоподібному силікаті натрію (3450 см^{-1}). Як показано в роботі [18], неорганічна фаза може формуватися у вигляді силікатних частинок розміром $0,5\text{--}10\text{ мкм}$, які знаходяться в об'ємі органічної фази і оточені граничним шаром складної структури, що вірогідно відіграє суттєву роль у властивостях ГОНК, разом з тим, в [29] методом рентгеноструктурного аналізу при дослідженні структурних особливостей показано, що неорганічна фаза існує в об'ємі ГОНК у вигляді нанорозмірних часток з розмірами від 5 до 8 нм , в залежності від типу органічної матриці.

Кінетику процесу полімеризації вивчали на зразках ГОНК при вмісті ВСН і сухого порошкоподібного СН у композиції 1,0 % мас. шляхом вимірювання інтенсивності смуги 2270 см^{-1} , через певні проміжки часу при температурі $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Визначали інтенсивність вихідного пучка (I_0), інтенсивність смуг поглинання NCO-груп (I_{NCO}) і СН-груп (I_{CH}). Поглинаюча здатність шару речовини характеризується оптичною щільністю (D), яку визначали, як $D_{\text{NCO}} = \lg I_0/I_{\text{NCO}}$ і $D_{\text{CH}} = \lg I_0/I_{\text{CH}}$. Для зменшення похибки аналізу скористалися відношенням інтенсивностей поглинання цих смуг, виражених в оптичних щільностях ($D_{\text{NCO}}/D_{\text{CH}}$). Числове значення цього відношення, зняте з вихідного спектру, приймали за 100 % і робили перерахунок для всіх наступних спектрів. За отриманими даними будували залежності перетворення α (%) від часу τ (год.) і одержували кінетичні криві.

На основі кінетичних кривих, приведених на рис. 3 визначали глибину перетворення для обох зразків ГОНК шляхом віднімання від початкового значення $\alpha_0 = 100\%$ кінцевого значення α . Для реакції одержання ГОНК на основі форполімеру та СПСН глибина перетворення дорівнює $83,04\%$ (крива 2), для зразку ГОНК на основі форполімеру та водного СН глибина перетворення складає $98,74\%$ (крива 1), а для чистого форполімеру відповідно складає $97,01\%$ (крива 3). З кінетичних кривих визначали швидкість реакції (V_p). Швидкість реакції – це є тангенс кута нахилу дотичної, проведеної до кінетичної кривої $V_p = \text{tg } A/B$ [30]. Швидкість реакції для зразку ГОНК на основі форполімеру та СПСН дорівнює $1,6\%$ за годину, а для зразку ГОНК на основі форполімеру та водного СН відповідно $2,3\%$. Швидкість реакції для

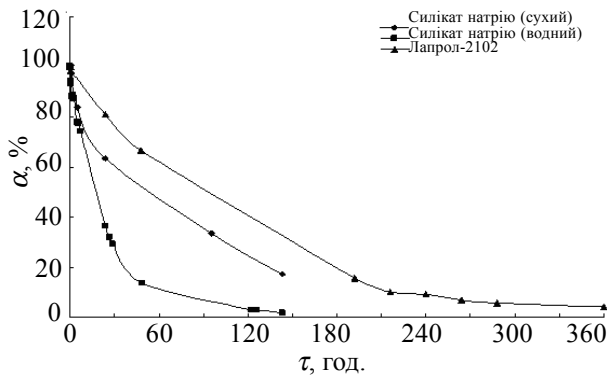


Рис. 3. Кінетичні криві процесу полімеризації органічного форполімеру і водного та порошкоподібного силікату натрію. Вміст силікату натрію у композиціях складав 1,0 % мас.

зразку на основі чистого форполімеру дорівнює 0,35 % за годину.

Відповідні дані для обох композицій і ненаповненого полімеру наведені в таблиці .

З рис. 3 видно, що для ГОНК із вмістом ВСН і СПСН 1 % мас. залежності $\alpha (D_{NCO}/D_{CH})$ від τ являють собою криву з двома прямолінійними ділянками, з різними кутами нахилу, це вказує, що мають місце дві реакції першого порядку, причому на першому етапі спостерігається більша швидкість реакції полімеризації. Відомо [20], що при підвищенні вмісту водного СН в ГОНК, початкова ділянка з більшою швидкістю реакції зменшується. Як видно з рисунку, в залежності від фізичного стану силікату натрію в ГОНК, швидкість перебігу реакції NCO-груп зростає у випадку водного СН, як на першому, так і другому етапах, про що свідчить більш стрімкий нахил кривої на обох її ділянках, в порівнянні із зразком, який містить порошкоподібний силікат натрію, що цілком зрозуміло, якщо припустити що реакції NCO-груп в ГОНК мають гетерогенний характер і відбуваються на межі розділу органічної та неорганічної фаз. Присутність гідроксильних груп водного силікату натрію ($aNa_2O \cdot bSiO_2 \cdot cH_2O$) сприяє цьому перебігу реакцій NCO-груп в більшій мірі, в порівнянні з сухим порошкоподібним СН, який містить тільки зв'язану воду.

Розглядаючи механічні характеристики гібридних композитів, що сформовані в присутності неорганічних сполук слід зазначити, що до сих пір, тобто до виникнення термінів „наноматеріали, нанотехнології” вважалося, що полімерний матеріал характеризується складною надмолекулярною внутрішньою структурою

Таблиця 1. Швидкості реакції NCO-груп в композиціях в залежності від фізичного стану неорганічного компоненту

Композиція	Вміст силікату натрію, % мас.	Глибина перетворення, %	Швидкість реакції, %/год.
форполімер	0	97,01	0,35
форполімер + водний СН	1	98,74	2,30
форполімер + порошкоподібний СН	1	82,75	1,60

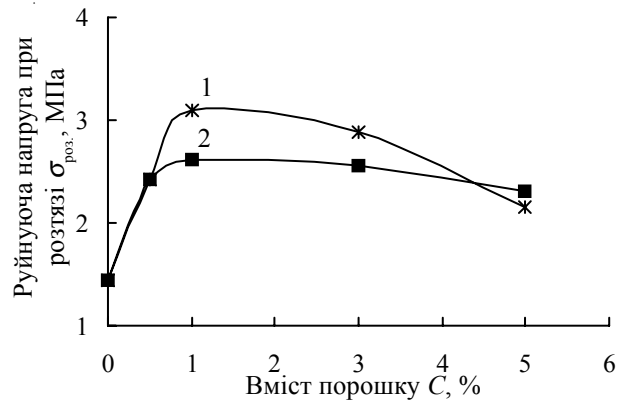


Рис. 4. Залежність розривної міцності гібридних композитів на основі органічного форполімеру і водного та порошкоподібного силікату натрію від концентрації останніх: 1 – водний силікат натрію; 2 – сухий порошкоподібний силікат натрію

з різним розташуванням складових ланок і різним характером взаємодії між ними, а отже його фізико-механічні властивості залежать в першу чергу від його молекулярної будови, але передаються через його надмолекулярні утворення. Іншим шляхом покращення властивостей полімерних матеріалів є безпосереднє введення в них нанорозмірних наповнювачів, але механізм їх модифікуючої дії в полімерному композиті на сьогоднішній день залишається ще не повністю з'ясованим.

При наповненні полімерної матриці дисперсними неорганічними сполуками, фізико-механічні властивості наповнених композицій залежать від їх хімічної природи, концентрації, розміру частинок, питомої поверхні, тощо [31]. При інших рівних умовах, велику роль відіграють технологічні фактори, фізичний стан неорганічного наповнювача, способи його суміщення з зв'язкою полімерною матрицею. Сам процес уведення в полімерну матрицю дисперсних часток дуже непростий. Уведення таких часток методом змішування завжди ускладнюється чи утворенням агрегатів, чи злипанням часток. Тому зручніше використовувати технологічні прийоми формування наночастинок безпосередньо в полімерній матриці методом гідролізу попередньо уведеного в полімерну матрицю неорганічного компоненту, як описано в роботі [23], або змінюючи його фізичний стан. Такий підхід дає можливість регулювати характер наноструктурних утворень і, відповідно, фізико-механічні властивості гібридних нанокompозитів.

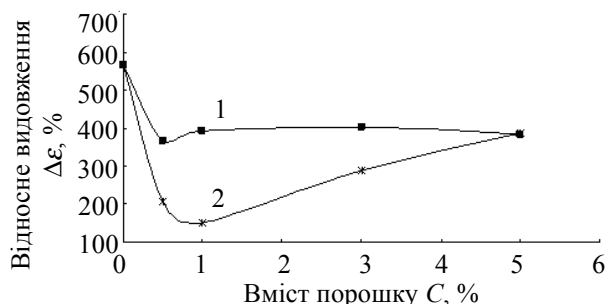


Рис. 5. Залежність відносного видовження гібридних композитів на основі органічного форполімеру водного та порошкоподібного силікату натрію від концентрації останніх: 1 – сухий порошкоподібний силікат натрію; 2 – водний силікат натрію

В зв'язку з цим, принципово новим і цікавим є вивчення впливу фізичного стану неорганічного компонента (рідкого і твердого) на процес структуроутворення і властивості гібридного композиту. Використання неорганічного компонента, який на стадії суміщення з полімерною матрицею знаходиться в рідкому (в'язкому) агрегатному стані, а його перехід в твердий стан відбувається в процесі реакційного формування, що дає можливість регулювати як морфологію, характер наноструктурних утворень, так і відповідно фізико-механічні властивості гібридних композитів. Зокрема, для вивчення впливу фізичного стану наповнювача на фізико-механічні властивості гібридного композиту були використані: водний силікат натрію та сухий порошкоподібний силікат натрію, які вводили в органічну матрицю – уретановий олігомер в кількості 1 % мас. Наведені на рис. 4 результати показують, що розривна міцність композиту одержаного на основі силікату натрію, який перебуває в рідкому агрегатному стані є значно вищою (на 20 %), а ніж у випадку, коли він перебуває в твердому агрегатному стані.

Це цілком природно, зважаючи на результати структурних та кінетичних досліджень, які показали, що перебіг фізико-хімічних реакцій у випадку з рідким силікатом є на 38 % вищим, в порівнянні з порошкоподібним

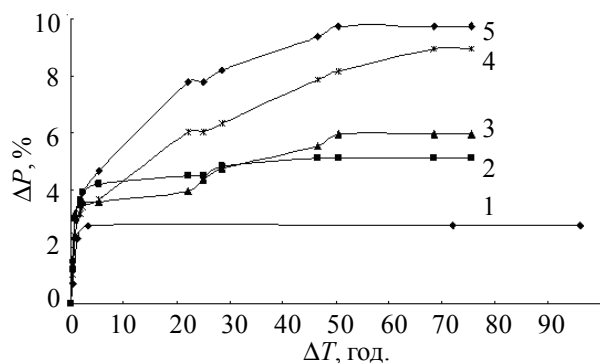


Рис. 6. Залежність сорбції води ГОНК від вмісту порошкоподібного силікату натрію: 1 – форполімер; 2 – Ф + 0,5 % СН (сухий); 3 – Ф + 1,0 % СН (сухий); 4 – Ф + 1,0 % СН (сухий) і 5 – Ф + 10 % СН (сухий)

наповнювачем. Це пов'язано, по-перше, з активністю силікат аніона і рухомістю гідроксилів води і по-друге, з протіканням хімічних реакцій головним чином на межі розподілу фаз та поблизу неї, тобто і стан і площа міжфазної області проявляє сильний вплив на формування структури гібридного композиту на всіх етапах, як на співвідношення швидкостей реакцій так і на морфологію композиту. У випадку порошкоподібного силікату натрію формування композиту проходить значно повільніше за рахунок значно нижчої рухливості силікат аніона, відсутності вільних гідроксилів і вочевидь протяжність та площа міжфазної області значно поступаються такій для вищезгаданого композиту.

Як видно з наведених даних (рис. 5) залежності відносного видовження гібридних композитів від концентрації неорганічної складової носить нелінійний характер. Спочатку на залежності спостерігається від'ємний максимум, в порівнянні з видовженням чистого полімеру, при концентрації 0,5 % мас., який далі вироджується у випадку з рідким силікатом натрію (крива 1), для композиту, що містить порошкоподібний СН (крива 2) спостерігається поступове передодження мінімуму в максимум, при вмісті 1 % мас.

Погіршення відносного видовження при введенні в полімерну матрицю порошкоподібного СН обумовлене загальними для наповнених систем причинами: переходом певної долі полімеру-матриці в склад граничних шарів із обмеженою рухливістю макромолекул, і як наслідок, збільшення числа дефектів на межі розподілу, які ініціюють зростання тріщин при прикладанні навантаження та перешкоджають зміцненню матриці в процесі витягування. Зростання ступеня наповнення до одного проценту приводить до зростання відносного видовження з проявом максимуму на кривій, що може бути пов'язане із зміною структури композиту, в якій наповнювач повністю локалізується в перехідній області і таким чином сприяє зростанню показника міцності. Подальше зростання вмісту неорганічної складової в полімерній матриці веде знову до зниження показника відносного видовження, що може бути пов'язане з зниженням ефективного перерізу полімерної матриці, здатного до деформаційного зміцнення або іншими словами це називають ефектом розбавлення матриці.

Сорбційні властивості вивчалися на композиціях ГОНК на основі органічного форполімеру і ВСН та СПСН, при різному їх вмісті. Результати дослідження наведені на рис. 6, 7, де показані криві сорбції води по вазі ГОНК. В гібридних композиціях на основі форполімеру та силікату натрію водного та сухого порошкоподібного характеру кривих сорбції дуже подібний, але величина сорбції досягає рівноважного значення за різний час експозиції. В той же час, в гібридній композиції на основі водного силікату натрію сорбція води значно більша, але сам процес проходить при значно меншій швидкості, що видно з

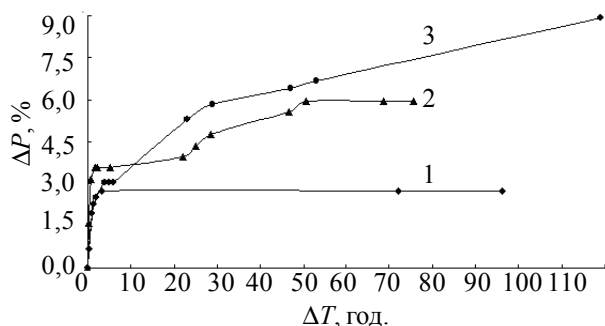


Рис. 7. Залежність сорбції води ГОНК від фізичного стану силікату натрію. Вміст силікату натрію 1 % мас.: 1 – Форполімер; 2 – Л + 1 % силікату натрію (сухий) і 3 – 1 % силікату натрію (водного)

характеру кривих та кута їх нахилу (рис. 6, 7). Це свідчить про вплив структури мінеральної фази ГОНК на процес сорбції води за час експозиції, що корелює з даними механічних властивостей ГОНК (рис. 5), де спостерігається мінімум відносного видовження при 0,5 % вмісту неорганічної фази.

Порівняльна оцінка сорбційних властивостей ГОНК і матричного полімеру, затвердженого атмосферою вологою показує, що кількість сорбованої води ΔP для ГОНК набагато вищі, ніж ці величини для полімеру (6,69 і 5,95 %), що перевершує сорбцію чистого полімеру у 8,7 і 5,6 рази, відповідно, що свідчить про велику сорбційну ємність ГОНК і вказує на те, що швидкість дифузії води через полімер не є визначальним параметром, який характеризує процес сорбції води в ГОНК. Тобто, особливості сорбції води в ГОНК визначаються властивостями неорганічної складової, яка є сорбентом і знаходиться в еластичній полімерній матриці, здатній до розтягування при зміні об'єму сорбентом в процесі сорбції. Як видно з одержаних даних ΔP для зразків ГОНК на основі водного та порошкоподібного силікату натрію

є в 2–3 рази вищою, ніж для зразка чистого полімеру. Це може бути пов'язане з тим, що у випадку коли неорганічна складова виступає у вигляді силікату натрію (водного чи сухого) в процесі реакцій утворюються і існують в структурі затвердженого композиту такі полярні групи як, катіони натрію, гідроксили, кислотні групи OHSi та інші, які в процесі сорбції слугують центрами сорбції і завдяки гідрофільним властивостям взаємодіють з молекулами сорбата. Відомо[32], що енергія зв'язку молекул сорбата з сорбентом значно збільшується, якщо на поверхні сорбенту присутні специфічні центри сорбції, наприклад іони або карбоксильні, гідроксильні та інші функціональні групи. В той час як для зразка чистого уретанового полімеру відсутність на поверхні гідрофільних груп не сприяє процесу сорбції і він протікає з іншою швидкістю та іншим механізмом.

Висновки.

Показано, що зміною фізичного стану неорганічної складової (силікату натрію) можна впливати на кінетику процесу структуроутворення органо-неорганічних композитів, їх фізико-механічні, сорбційні та інші властивості. Формування композитів на основі органічної складової у вигляді уретанового форполімеру, і неорганічної складової у вигляді або сухого порошкоподібного силікату натрію або водного силікату натрію, при різних співвідношеннях вихідних компонентів, протікає з утворенням гібридних структур, які переважно локалізуються у міжфазній області і визначають їх фізико-механічні характеристики.

Вивчення сорбційних властивостей ГОНК показало, що рівноважний максимум ГОНК по вазі залежить від природи неорганічної компоненти і зміщений в бік зростання часу експозиції від 150 до 200 год. зразків у воді для композицій ГОНК, які містять водний силікат натрію, при відповідно 50 год. для ГОНК, які містять порошкоподібний силікат натрію.

Література

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П.Аливисатоса. – М.: Мир, 2002.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2003.
3. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии./ Под ред. Шпака А.П. і ін. – Київ: Академперіодика.Т.1, вип. 1. – 2003. – 328 с.
4. Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K. // Appl.Catalysis A.: General. – 2001. –Vol. 220. – P. 79–82.
5. Nam C.W., Woo S.I. // Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 237. – P. 314–315.
6. Santos L.R.B., Belin S., Brios V. // J.Sol-Gel Sci. & Tech. – 2003. –Vol. 26. – P. 171–173.
7. West G.D., Diamond G.G., Holland D. // J. Membrane Sci. – 2002. – Vol. 5175. – P. 1–7.
8. Song C., Villemure. G. // Microporous and Mesoporous

- Materials. – 2001. –Vol. 44–45. – P. 679–682.
9. Wu Z., Lee K., Lin Y. // J.Non-Cryst.Solids. – 2003. – Vol. 320. – P. 168–170.
10. Pandey P.C., Upadhyay S., Tiwari I. // Sensors and Actuators. – 2001. –Vol. 72. –P. 224–226.
11. Lu X., Manners I., Winnik M.A. // Macromolecules. – 2001. –Vol. 34. – P. 1917–1921.
12. Yang P., Lu M., Song C. // J.Non-Cryst.Solids. – 2002. –Vol. 304. – P. 70–75.
13. Deshpande A.V., Kumar U. // J.Non-Cryst.Solids. – 2002. – Vol. 306. – P. 149–152.
14. Веселовский П.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И. // Укр. хім. журн.. – 1988. – 54, № 3. – С.315–319.
15. De Souza E.F., Bezera C.C., Galambek F. // Polymer. – 1997. – 38, № 26. – P.6285–6293.
16. Лебедев С.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // Композиц. полимер. материалы. –1999. –21, № 1. –

- С. 3–12.
17. С.С. Ищенко, В.Ф. Росовицкий, А.Б. Придатко и др. // Журн. прикл. химии. – 1998. – № 11. – С.1929–1933.
18. Придатко А.Б., Ищенко С.С., Лебедев С.В. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – № 4. – С.31–33.
19. Ищенко С.С., Лебедев С.В. // Укр. хім. журн. – 2001. – 67, № 8. – С.116–119.
20. Мамуня Є.П., Мишак В.Д., Лебедев С.В. // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 1. – С.40–45.
21. Mark J.E. // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. – 1992. – Vol. 50. – P. 273.
22. Feng Yang, Tuthun On, Zhongzhen Yu. // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 69. – P.355.
23. С.С. Иванчев, А.М. Меш, N. Reichelt и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2002. – 44, № 6. – С. 1996–1996.
24. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Иностран. литература., 1963. – 590 с.
25. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
26. Ищенко С.С., Филиппович А.Ю., Веселовский Р.А. // Укр. хім. журн. – 1991. – 57, № 9. – С.1002–1006.
27. Рыскин Я.И., Ставицкая Г.П. Водородная связь и структура гидросиликатов. – Л.: Наука, 1972. – 166 с.
28. Тарушина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
29. Ye.P.Mamunya, V.I.Shtompel, E.V. Lebedev et al. // Europ. Polym. J. – 2004. – Vol.40. – P. 2323–2331.
30. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 193 с.
31. Nielsen L.E. Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. // Journal of Applied Polymer Science. – 1966. – Vol. 10, JSfe 1. – P. 97–103.
32. Гамаюнов Н.И. // Успехи коллоидной химии. – Киев: Наук. думка, 1983. – С.65–83.
33. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 193 с.

Надійшла до редакції 28 січня 2008 р.

Свойства гибридных композиций на основе уретанового олигомера в зависимости от агрегатного состояния неорганического гидроксилсодержащего компонента

В.Д. Мышак, В.В. Семиног, С.Н. Остапчук

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Изучены свойства гибридных композиций на основе уретанового олигомера в зависимости от агрегатного состояния неорганического гидроксилсодержащего компонента. Показано, что изменением физического состояния неорганической составляющей (силиката натрия) можно влиять на кинетику процесса структурообразования органо-неорганических композитов, их физико-механические, сорбционные и прочие свойства.

Properties of oligourethane-based hybrid compositions depending on aggregative state inorganic hydroxyl-containing component

V.D. Myshak, V.V. Seminog, S.N. Ostapchuk

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

Properties of oligourethane-based hybrid compositions depending on aggregative state of inorganic hydroxyl-containing component have been investigated. It is shown, that kinetics of structurization of organic-inorganic composites as well as their mechanical, adsorptive and other properties depend upon changes of the state of the inorganic (sodium silicate) constituent.