

УДК 678.664:661.683

С.С. Іщенко, В.Д. Денисенко, Є.В. Лебедев, В.Л. Будзінська, В.І. Штомпель, В.В. Мужев

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КАРБАМІДОМ СИЛКАТУ НАТРІЮ ТА ІЗОЦІАНАТІВ

На основі модифікованого карбамідом силкату натрію та ізоціанатів розроблено органо-неорганічні композиції (ОНК) з підвищеними фізико-механічними характеристиками. Показано, що такі властивості композитів обумовлені особливостями формування структури неорганічної складової за рахунок протікання додаткових хімічних реакцій при модифікації силкату натрію карбамідом — виділення ціанату амонію, що викликає поліконденсацію силкату і приводить до збільшення молекулярної маси кремнійкисневих аніонів, які утворюють за рахунок електростатичної взаємодії з проміжними продуктами гідролізу карбаміду інтермолекулярні комплекси. В модифікованому карбамідом силкаті натрію отримано неорганічну складову, більш структуровану в порівнянні з немодифікованим, що визначило кінцеві властивості ОНК.

Важливою проблемою сучасного матеріалознавства є надання відомим полімерним матеріалам нового комплексу властивостей і пошук раціональних шляхів їх використання в різних галузях науки. Одним з ефективних методів створення органо-неорганічних композицій (ОНК) є проведення спільної полімеризації органічних олігомерів з неорганічними, такими як силкати, силікополіфосфати [1, 2]. Відомо, що властивості ОНК можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічної та неорганічної компонентів системи і умов проведення процесу полімеризації [1]. Одним із відомих прийомів регулювання властивостей силкатів лужних металів є введення до їх складу різних добавок-модифікаторів [3—5]. У залежності від природи дії модифікатора на силкат металу його відносять до того чи іншого типу добавок [4]. У своїй роботі ми зупинились на модифікації силкату натрію карбамідом з метою надання ОНК нових властивостей.

У даній роботі представлені результати по модифікації водного розчину силкату натрію (СН) карбамідом (КА) з метою отримання на основі модифікованого СН та ізоціанатів ОНК з підвищеними фізико-механічними властивостями.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження були: водний розчин СН, модифікований різною кількістю КА, ОНК на основі модифікованого СН та ізоціанатів, синтезованих при співвідношеннях органічної складової до неорганічної 60:40 мас.ч. відповідно.

Модифікування СН карбамідом проводили при кімнатній температурі (20 ± 3 °С) та постійному перемішуванні. При цьому використовувався СН з $m=2.95$ (m — силкатний модуль — відношення кількості г/моль SiO_2 до Na_2O) з відсотком вільної води 63 % мас. Досліджували системи на основі СН з різним вмістом КА, а саме 1, 2.5, 5, 10 і 15 % мас. Суміші СН+КА витримували за кімнатної температури не менше 15 діб, після чого одержували ОНК.

Синтез ОНК проводили наступним чином: в поліізоціанат (ПІЦ, % NCO-груп складав 29.5—30) додавали олігоетеруретан МДІ (отриманий взаємодією поліоксипропіленгліколю молекулярної маси 1052 з толуїлендіізоціанатом — суміш ізомерів 2,4 — 65 % і 2,6 — 35 %; мав 6 ± 0.5 % NCO-груп), змішували до однорідного стану і прибавляли заздалегідь підготовлений розчин 1—15 % мас. КА у водному розчині СН (ГОСТ 13078) при обертах механічної мішалки 500 об/хв. Через 30 с швидкість збільшували до 3000 об/хв.

Для аналізу хімічної будови систем СН, СН+КА використовували метод інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри вихідного та модифікованого СН знімали на спектрометрі TENSOR 37 фірми BRUKER в області $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ при температурі (20 ± 3) °С. Зразки готували у вигляді таблеток з KBr.

Тонку структуру (на молекулярному рівні) вихідних сполук (СН і КА) та їх сумішей досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів із використанням дифрак-

тометра ДРОН-4-07, у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, за методом Дебая–Шеррера (на проходження первинного пучка рентгенівських променів через зразок). Експеримент проводили при температурі $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Реологічні властивості сумішей СН+КА вивчали за допомогою ротаційного віскозиметру Реотест 2.1. Використовувався циліндричний вимірювальний пристрій S/S1, співвідношення діаметрів циліндрів складало 0.98. Величину в'язкості вимірювали в інтервалі швидкостей зсуву $0.2\text{—}1.3 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$. Після завантаження суміші до циліндрів очікували певний час до досягнення зразком заданої температури дослід, після чого починали запис кривої течії з малих швидкостей зсуву і до граничних. При досягненні граничних значень швидкості зсуву запис кривої течії вели в зворотному напрямку [6]. По виміряному дотичному напруженню (τ_r) та заданому градієнту напруження на зріз (D_r) розраховували величину в'язкості:

$$\eta = (\tau_r/D_r) \cdot 0.1,$$

де η — динамічна в'язкість, Па·с; τ_r — напруження зсуву, 10^{-1} Па; D_r — градієнт напруження на зріз, c^{-1} .

Міцність та відносна деформація при стисканні ОНК визначались згідно з ГОСТ 4651, ударна в'язкість — згідно з ОСТ 90382, адгезійна міцність — за ГОСТ 14760.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

Кінцеві продукти сумішей КА з СН були досліджені методами ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 наведені ІЧ-спектри вихідних сполук — КА (рис. 1, а, спектр 1) і СН (рис. 1, б, спектр 1). На ІЧ-спектрі КА чітко прописуються смуги, які згідно з літературними даними [7, 8] можна віднести таким чином: 3442 , 3347 та 3259 cm^{-1} — валентні коливання NH-груп різного ступеня зв'язаності (ця частина спектру не приведена), 1683 cm^{-1} — валентні коливання C=O-груп, а смуги 1624 , 1600 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням NH_2 -груп та поглинанню смуги амід (II), смуга в області 1466 cm^{-1} характеризує валентні коливання C–N-груп. Для СН (рис. 1, б, спектр 1) найбільш характерні такі смуги поглинання: область $3500\text{—}2500 \text{ cm}^{-1}$ відповідає коливанням ОН-груп

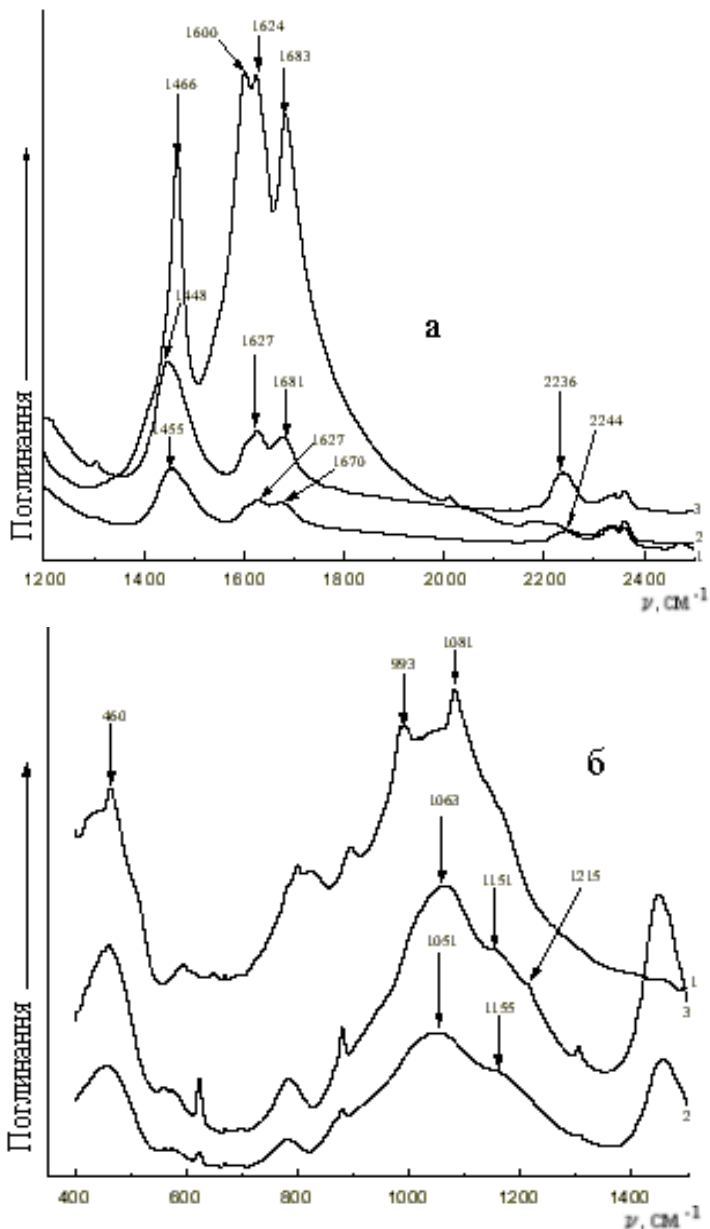
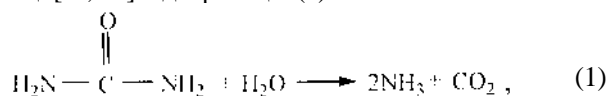


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних сполук СН, КА та їх сумішей в області поглинання $1200\text{—}2500 \text{ cm}^{-1}$ (а) та $400\text{—}1500 \text{ cm}^{-1}$ (б): 1 — КА (а), СН (б); 2 — СН+5 % мас. КА; 3 — СН+10 % мас. КА (а, б).

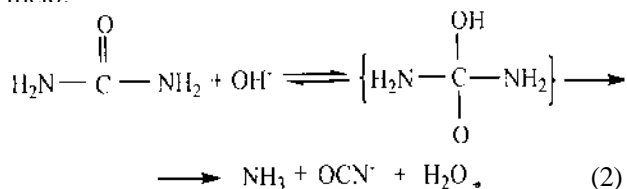
вільних і зв'язаних (ця частина спектру не приведена), інтенсивна широка смуга з піками 1081 , 993 cm^{-1} — валентним коливанням силікат-аніонів різної молекулярної маси, смуга 460 cm^{-1} — поглинанням Si–O-зв'язків у полімерному кремнійкисневому ланцюзі [3, 7, 9].

Якщо порівняти ІЧ-спектр модифікованого кар-

бамідом СН (рис. 1, а, спектр 2) з ІЧ-спектром КА (рис. 1, а, спектр 1), то спостерігаємо на ньому відсутність смуги поглинання 1600 см^{-1} , тобто зникають групи NH_2 , характерні для КА. Особливо слід відзначити появу нової смуги в сумішах СН+КА — 2244 см^{-1} (рис. 1, а, спектр 2) та 2236 см^{-1} (рис. 1, а, спектр 3). Згідно з літературними даними [7, 8], у цій області поглинає ціанат-йон. Важливо було пояснити механізм появи цієї смуги. Із літературних джерел відомо, що в залежності від рН середовища гідроліз КА проходить по-різному: в кислому середовищі [10, 11] йде реакція (1):



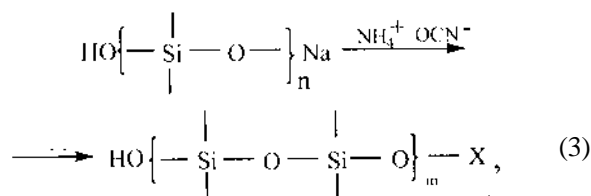
в лужному [12] гідроліз КА відбувається за реакцією:



За результатами ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок, що в наших умовах гідроліз КА у середовищі СН проходить за реакцією (2) з утворенням аміаку і ціанат-йону.

Якщо порівнювати спектри 2 і 3 зі спектром 1 (рис. 1, б), то слід відзначити про зміни в області поглинання кремнійкисневих аніонів, а саме: піки 1081 і 993 см^{-1} (спектр 1) зміщуються в області 1155 см^{-1} (плече), 1051 см^{-1} (рис. 1, б, спектр 2) та 1215 , 1151 і 1063 см^{-1} (рис. 1, б, спектр 3). Це свідчить про ріст молекулярної маси кремнійкисневих аніонів у сумішах СН+КА з ростом концентрації КА в них.

Із аналізу отриманих результатів можна заключити, що механізм гелеутворення в системі СН+КА включає в себе взаємодію між ціанатним, амонійним йонами і СН, що викликає поліконденсацію СН з утворенням кремнійкисневих аніонів більшої молекулярної маси:



де X може бути H^+ або Na^+ .

Таким чином, можна стверджувати, що в нашому випадку в сумішах СН+КА відбуваються реакції (2), (3). При протіканні реакції (2) виділений ціанат амонію [12] викликає поліконденсацію СН (реакція (3)), що супроводжується ростом молекулярної маси кремнійкисневих аніонів, про що свідчать ІЧ-спектри (рис. 1, б, спектри 2, 3). Слід відзначити, що зі збільшенням концентрації КА (рис. 1, а, спектр 3) смуга 1466 см^{-1} (валентні коливання C–N-групи) зміщується в більш короткохвильову область (1455 см^{-1} — 5 % КА, 1448 см^{-1} — 10 % КА (рис. 1, а, спектри 2, 3), що свідчить про зміну хімічного складу оточення навколо цієї групи. На цих спектрах також зміщується пік поглинання групи C=O з 1683 (спектр 1) до 1670 см^{-1} (спектр 2). Зміни ІЧ-спектрів сумішей СН+КА в областях поглинання груп NH_2 , C–N, C=O можна пояснити, якщо взяти до уваги літературні дані [11] про те, що в лужному середовищі силікату натрію КА гідролізує з утворенням цілого ряду перехідних заряджених комплексів, які в нашому випадку можуть взаємодіяти з кремнійкисневим каркасом конденсованого СН, утворюючи комплекси за рахунок електростатичних сил [13].

За даними ширококутової рентгенографії (рис. 2), вихідні компоненти сумішей (КА і СН) мають протилежний характер розміщення молекулярних ланцюгів при їх трансляції у просторі. Так, карбамід як низькомолекулярна сполука характеризується дальнім трансляційним упорядкуванням фрагментів її молекулярних ланцюгів зі 100 %-м рівнем кристалічності. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі КА значної кількості дискретних дифракційних максимумів відносно малої кутової напівширини та відсутність уявного аморфного гало. Оцінка ефективного розміру кристалітів L , проведена за методом Шеррера [14]:

$$L = 0.9\lambda(\beta\cos\theta_{max})^{-1},$$

де λ — довжина хвилі характеристичного випромінювання анода рентгенівської трубки (для $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=0.154\text{ нм}$); β — кутова напівширина (ширина на половині висоти) найбільш чітких дифракційних максимумів з кутовим положенням $2\theta_{max}$ (для визначення використовували два найбільш чіткі дифракційні максимуми при $2\theta_{max}=24.4^\circ$ і 32.1°), показала, що $L \approx 20\text{ нм}$. На відміну від КА, СН характеризується ближнім порядком при трансляції у просторі фрагментів його молекулярних ланцюгів. Про це свідчить прояв на рентгенівській дифрактограмі СН (крива 2) одного дифрак-

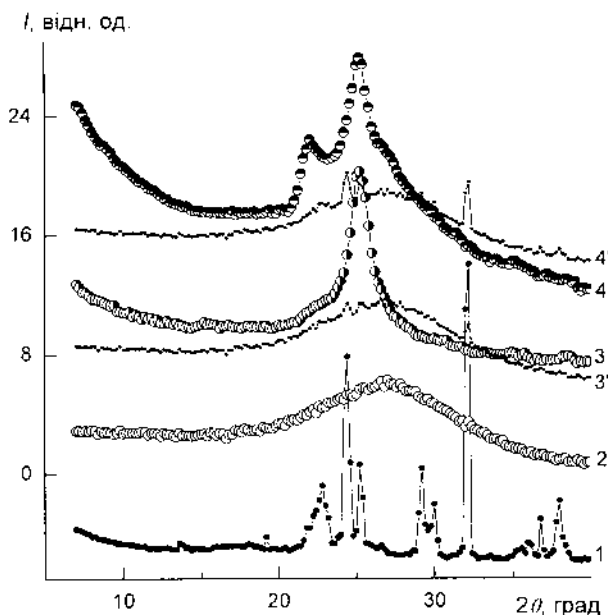


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські експериментальні (1—4) та розраховані (3', 4') дифрактограми зразків КА (1), СН (2) та їх сумішей, що містять 5 % мас. (3, 3') або 15 % мас. (4, 4') КА.

ційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) при $2\theta_{max} \approx 26.9^\circ$. Оскільки агрегатний стан СН — тверде тіло, можна зробити висновок, що така рентгенівська дифрактограма характерна для полімеру (олігомеру) лінійної будови. Величина ближнього періоду d чергування у просторі фрагментів молекулярних ланцюгів СН, згідно із рівнянням Брегга [14]:

$$d = \lambda(2\sin\theta_{max})^{-1},$$

становить 0.33 нм.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм сумішей СН з 5 або 15 % мас. КА встановлено, що незалежно від вмісту КА у сумішах останнім притаманна аморфно-кристалічна структура. Про що свідчить прояв на фоні уявного аморфного гало при $2\theta_{max} \sim 25^\circ$, при 5 % мас. КА, двох основних дифракційних максимумів дискретного типу — маловиразного ($2\theta_{max} \approx 22.0^\circ$) і чіткого максимуму при $2\theta_{max} = 25.1^\circ$ (рис 2, крива 3), а при 15 % мас. КА — трьох дискретних дифракційних максимумів — двох чітких ($2\theta_{max} \approx 22.0^\circ$ і 25.1°) і одного маловиразного ($2\theta_{max} \approx 27.2^\circ$), які характеризують існування дальнього порядку при трансляції у просторі певної частки макромолекулярних ланцюгів. Як видно із порівняння рентгенівських дифрактограм сумішей, збільшен-

ня вмісту КА у їхньому складі сприяє зростанню досконалості їх кристалічної структури, яка суттєво відрізняється від структури чистого КА. Це знаходить прояв і при проведенні оцінки відносного рівня кристалічності $X_{кр}$ сумішей СН і КА із використанням співвідношення:

$$X_{кр} = Q_{кр}(Q_{кр} + Q_{ам})^{-1} \cdot 100,$$

де $Q_{кр}$ і $Q_{ам}$ — площі під "кристалічною" і "аморфною" частинами дифрактограми в спільному інтервалі кутів ($2\theta_1 - 2\theta_2$), який включає основну дифракційну картину для обох сумішей. Встановлено, що зі зростанням вмісту КА від 5 до 15 % мас. величина $X_{кр}$ збільшується із 46 до 57 %. Однак ефективний розмір кристалітів у об'ємі обох сумішей є практично однаковим ($L \approx 6.0$ нм).

Із співставлення експериментальних рентгенівських дифрактограм сумішей (рис. 2, криві 3, 4) з розрахованими дифрактограмами цих сумішей за принципом адитивних вкладів їх компонентів (СН і КА) у дифракційну картину (криві 3', 4'), тобто при відсутності взаємодії між компонентами цих сумішей, розрахунок яких проводили із співвідношення:

$$I_{ад} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де w_1 , w_2 та I_1 , I_2 — масова частка і експериментальне значення ширококутового розсіювання рентгенівських променів СН і КА відповідно, витікає, що вони суттєво відрізняються. Така різниця в дифрактограмах вихідних сполук і їх сумішей може бути пояснена тим, що при протіканні реакції (2) утворюється нова речовина — ціанат амонію, який викликає поліконденсацію СН, а кремнійкисневий каркас конденсованого СН з продуктами гідролізу КА може утворювати інтермолекулярні комплекси за рахунок електростатичної взаємодії між компонентами суміші [13, 14].

Для проведення реологічних досліджень двокомпонентні суміші (СН+КА) готували розчиненням КА у водному розчині СН. Готували розчини КА в СН з консистенцією 5 і 10 % мас. ОНК синтезують, частіше за все, в інтервалі від 15 до 30 °С, тому і реологічні дослідження проведені в цьому інтервалі температур. Після витримки до 15 діб суміш доводили до температури дослідження в термостаті приладу. Результати реологічних досліджень наведені на рис. 3, а, б, при температурах 15 (а) і 25 °С (б).

Відомо [3, 4], що в розчині СН має місце широкий діапазон розмірів кремнійкисневих аніонів

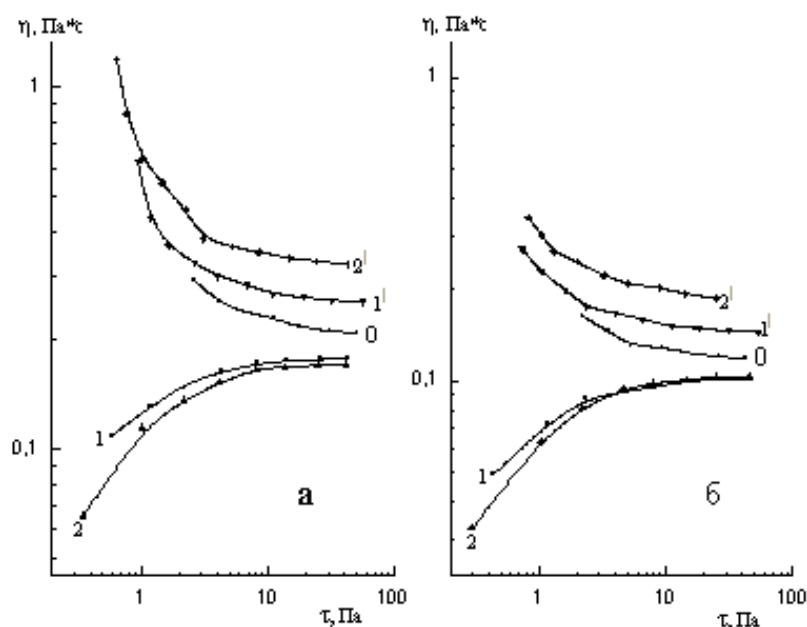


Рис. 3. Залежність в'язкості від напруження зсуву за температур 15 (а) та 25 °С (б): 0 — вихідний СН; 1 — СН+5 % мас. КА; 2 — СН+10 % мас. КА — свіжі розчини та розчини, витримані більше 15 діб (1', 2').

і це визначає специфічні колоїдно-хімічні властивості водних розчинів силікатів. У СН проявляється максимальна ньютонівська в'язкість в залежності від температури (рис. 3, крива 0). Введення КА до СН різної концентрації (криві 1, 2 — розчини до 15 діб) різко зменшує початкову ефективну в'язкість в області течії композиції з незруйнованою структурою. Це явище можна пояснити ефектом пептизації водного СН, тобто під дією карбаміду виникає розпад зліплених колоїдних часточок кремнійсилікатних аніонів на часточки менших розмірів. В області течії сумішей з повністю зруйнованою структурою їх мінімальні в'язкості практично співпадають. Слід відзначити, що вони зменшуються при підвищенні температури і проявляють відсутність залежності характеру течії від кількості КА в представленому концентраційному ряді.

Суміші СН+КА, витримані при кімнатній температурі (більше 15 діб), мають зовсім інші залежності в'язкості від напруження зсуву. На рис. 3, а, б (криві 1', 2') показані характерні криві залежностей в'язкості від напруження зсуву при заданих температурах дослідів. По характеру кривих залежностей в'язкості від напруження зсуву можна зробити висновок, що суміші СН+КА після тривалої витримки виявляють схожу з СН структур-

ну в'язкість, тобто із збільшенням напруження зсуву в'язкість зменшується [15]. Загалом на кривих можемо відмітити три області течії в досліджених сумішах — максимальної ньютонівської в'язкості, яка відповідає течії суміші з незруйнованою структурою (η_0); мінімальної ньютонівської в'язкості, яка відповідає течії суміші з повністю зруйнованою структурою ($\eta_{\text{мін}}$) і проміжна область з перемінною в'язкістю ($\eta_{\text{еф}}$). Криві 1', 2' на рис. 3, а, б свідчать, що збільшення в'язкості сумішей має концентраційний характер, тобто із зростанням кількості КА в СН збільшується величина в'язкості кінцевого продукту реакції. Це можна пояснити таким чином: по-перше, з часом КА в розчині СН піддається гідролізу — утворюється ціанат амонію (реакція (2)), який викликає поліконденсацію СН, що проявляється в збільшенні високомолекулярних форм

кремнійкисневих аніонів (реакція (3)) і в різкому рості в'язкості сумішей; по-друге, можуть утворюватися комплекси за рахунок електростатичної взаємодії між проміжними продуктами гідролізу КА (реакція (2)) та кремнійкисневим каркасом конденсованого СН, що корелює з результатами ширококутової рентгенографії.

Вивчені процеси, які протікають при модифікації силікату натрію КА, повинні проявитися на властивостях ОНК, отриманих на основі модифікованого карбамідом СН та ізоціанатів. З метою покращення технологічності застосування ОНК та одержання оптимальних фізико-механічних показників при виготовленні зразків ОНК була застосована суміш ізоціанатів (ПЦ+МДІ). У таблиці наведені результати фізико-механічних випробувань стужавілих ОНК.

Як видно із таблиці, всі фізико-механічні показники композицій на основі модифікованого КА силікату натрію та ізоціанатів вищі в порівнянні з немодифікованим СН.

Підвищення фізико-механічних показників ОНК на основі модифікованого карбамідом СН і ізоціанатів обумовлене особливостями формування структури неорганічної складової за рахунок протікання додаткових хімічних реакцій при модифікації СН карбамідом — утворення ціанату

Характеристики стужавілих ОНК

ПЦ	МДІ	СН	КА	σ, МПа	ε, %	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Адгезія до бетону, МПа
мас.ч							
100	40	100	—	35	29	3.0	3.9
100	40	99	1.0	47	38	3.9	4.5
100	40	97.5	2.5	52	44	4.5	4.6
100	40	95	5.0	57	44	4.8	4.7

П р и м і т к и. σ — Міцність при стисканні, ε — відносне подовження при стисканні.

амонію, який викликає поліконденсацію СН, що приводить до збільшення молекулярної маси кремнійкисневих аніонів, які утворюють за рахунок електростатичної взаємодії з проміжними продуктами гідролізу КА інтермолекулярні комплекси. В суміші СН+КА отримано неорганічну складову, більш структуровану в порівнянні з немодифікованою, що визначило кінцеві властивості ОНК з ізоціанатами.

РЕЗЮМЕ. На основе модифицированного карбамидом силиката натрия и изоцианатов разработаны органо-неорганические композиции с высокими физико-механическими характеристиками. Показано, что такие свойства композитов обусловлены особенностями формирования структуры неорганической составляющей вследствие протекания дополнительных химических реакций при модификации силиката натрия карбамидом — выделения цианата аммония, вызывающего поликонденсацию жидкого стекла, что приводит к увеличению молекулярной массы кремнийкислородных анионов, которые образуют за счет электростатического взаимодействия с побочными продуктами гидролиза карбамида интермолекулярные комплексы. В модифицированном карбамидом силикате натрия получена неорганическая составляющая, более структурированная в сравнении с немодифицированным, что определило конечные свойства ОНК.

SUMMARY. Organic-inorganic composites (OIC) with high physical-mechanical properties based on isocy-

anates and sodium silicate modified with carbamide were developed. It was revealed that such properties improvement was caused by the peculiarities of the structure development owing to chemical interactions between sodium silicate and carbamide resulting in ammonium cyanate. The last induces polycondensation of the liquid glass that leads to the increasing of the molecular weight of silicon-oxygen anions formed. Further, formation of intermolecular complexes takes place due to electrostatic interactions between Si-O-anions and by-products of carbamide hydrolysis. Inorganic component of modified sodium silicate is more structured comparing to original unmodified silicate that is the main reason of the improvement in final properties of the obtained OIC.

1. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // Композиц. полимер. материалы. -1999. -**21**, № 1. -С. 3—12.
2. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзінська В.Л. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -**3**. -С. 80—86.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982.
4. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. -СПб.: Стройиздат, 1996.
5. Кудина Е.Ф., Лисовский В.В. // Журн. прикл. химии. -1994. -**67**, вып. 3. -С. 483—486.
6. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Под ред. В.Г. Куличихина. -М.: Колос, 2003.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -**38**, № 5. -С. 786—791.
10. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. -М.: Химия, 1969.
11. Nasr-El-Din H.A., Taylor K.C. // J. Petroleum Science and Engineering. -2005. -**48**. -P. 141—160.
12. Лунт К.Р. // J. Phys. Chem. -1965. -**69**. -P. 687—689.
13. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1979. -**21**, № 2. -С. 243—281.
14. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. -М.: Физматгиз, 1961.
15. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. - М.: Химия, 1977.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 28.10.2009