

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОРГАНІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ НА МІЖФАЗНІ ВЗАЄМОДІЇ І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИЛКАТУ НАТРІЮ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

В даній роботі досліджено вплив реакційної здатності і концентрації ізоціанатних груп в макродізоціанаті або суміші макродізоціанату з поліізоціанатом в органічній складовій на міжфазні взаємодії, сорбційні та механічні властивості органо-неорганічних композитів на основі силкату натрію. Для синтезу МДІ з концентрацією ізоціанатних груп від 3,6 до 11,8% використовували поліоксипропіленгліколь молекулярної маси 1000, 2000 і суміш 2,4 та 2,6 ізомерів толуїлендіізоціанату. Встановлено, що при збільшенні концентрації найбільш реакційноздатних ізоціанатних груп 2,4 толуїлендіізоціанату в органічній фазі посилюються ковалентні взаємодії на межі поділу фаз. Взаємодія між ізоціанатними групами органічної фази та силанольними групами неорганічної фази підтверджується методом ІКФ-спектроскопії. При підсиленні міжфазних взаємодій і утворенні гідрофобного міжфазного уретан-силікатного шару зменшується водопоглинання і поліпшуються механічні властивості композитів, отриманих на основі як не модифікованого, так і модифікованого поліакриловою кислотою силкату натрію.

Ключові слова: органо-неорганічна композиція, силікат натрію, ізоціанатний компонент, міжфазні взаємодії, механічні властивості, водопоглинання.

Вступ

Окреме місце серед відомих гібридних систем посідають органо-неорганічні композити (ОНК) на основі ізоціанатвмісних сполук і силкату натрію (СН), які одержують сумісною поліконденсацією органічної та неорганічної складової. У таких системах значно зростає значення міжфазних взаємодій між органічною та неорганічною фазами і в залежності від хімічного складу та співвідношення вихідних компонентів можна в широких межах варіювати властивості та створювати мікро- і нанокомпозити з новим комплексом експлуатаційних характеристик [1]. При формуванні композитів з використанням макродізоціанату (МДІ) і СН утворюється структура, яка являє собою органічну полімерну матрицю з включенням нанорозмірних частинок неорганічної фази полікремніевої кислоти (ПКК) [2,3]. Така структура зумовлює їх особливі електричні властивості та високу сорбційну ємність. Зменшення молекулярної маси і збільшення функціональності олігоетеру в МДІ сприяє підвищенню міцності композитів і зниженню їх еластичності та водопоглинання [4]. При формуванні композитів з використанням низькомолекулярного поліізоціанату (ПІЦ) і СН утворюються жорсткі матеріали з низькою

міцністю, сорбційною ємністю та високою стійкістю до агресивних середовищ та радіації [5]. Надмолекулярна структура ОНК є сукупністю глобулярних утворень безперервної органічної фази і розподілених в ній сферичних частинок дисперсної неорганічної фази, розмір яких залежить від концентрації СН і знаходиться в межах від 0,01 до 0,07 мкм [6]. Модифікування ПІЦ ізоціанатовмісним олігоуретаном (ОУ) дозволяє в широких межах регулювати структуру органічної фази і властивості ОНК. Хоча роботи зі створенням даних систем проводяться вже тривалий час особливості впливу ковалентних взаємодій між органічною та неорганічною фазами на сорбційні та механічні властивості ОНК вивчені недостатньо.

Отже, метою даної роботи є дослідження впливу реакційної здатності і концентрації ізоціанатних груп в органічній складовій на міжфазні взаємодії, механічні та сорбційні властивості органо-неорганічних композитів на основі як немодифікованого, так і модифікованого поліакриловою кислотою силкату натрію.

Експериментальна частина

Як неорганічну складову для приготування ОНК використовували силікат натрію загального складу $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Na}_2\text{O} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ з силікатним моду-

лем $m=2,95$ та вмістом води 60 ± 3 мас.%. СН модифікували водним розчином поліакрилової кислоти молекулярної маси 140 000 і концентрацією COOH-груп – 50% (ПАК) за методикою [3]. Кількість ПАК розраховували по відносно до гідроксиду натрію в СН: на 1-г-екв. NaOH використовували 0,015–0,060 г-екв. COOH в полімері.

Як органічну складову ОНК використовували макродіізоціанати (МДІ) і суміш МДІ з поліізоціанатом (ПІЦ) марки Д (склад: 48 мас.% 4,4'-дифенілметандіізоціанату, 52% – поліізоціанатів з ММ 1070–1100, густина – 1,2405 г/см³, масова частка ізоціанатних груп – 30%). Для синтезу МДІ з концентрацією ізоціанатних груп від 3,6 до 11,8% використовували поліоксипропілен-гліколь (ОПГ) молекулярної маси 1000, 2000 і суміш 2,4 і 2,6 ізомерів толуїлендіізоціанату у співвідношенні 65:35 (ТДІ-65) і 80:20 (ТДІ-80). МДІ-1 синтезували на основі ОПГ-1000 і ТДІ-65, МДІ-2 – ОПГ-1000 і ТДІ-80, МДІ-3 – ОПГ-2000 і ТДІ-80. З реакційної суміші з вмістом 40 мас.% СН одержували плівкові зразки ОНК товщиною до 400 мкм та 15–20 мкм. Поліуретансечовини (ПУМ) синтезували отвердженням плівкового зразка МДІ або суміші МДІ з ПІЦ товщиною до 300 мкм у водному середовищі протягом 10 діб. Максимальне водопоглинання (P_{\max}) композитів визначали за методикою [4]. Сорбційні та механічні властивості зразків досліджували через 30 діб після приготування.

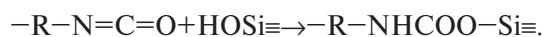
ІЧ-спектри ОНК знімали у вигляді плівок товщиною 10–15 мкм на спектрометрі «Тензор-37» з Фур'є перетворенням у діапазоні 400–4000 см⁻¹, гель-фракцію ОНК після ретельного промивання диметилформамідом та сушіння до постійної ваги – у таблетках з KBr, СН – з використанням скла «Ятрань».

Визначення механічних властивостей ОНК здійснювали на універсальній машині FU-1000 при швидкості розтягу 35 мм/хв згідно з ГОСТ 18299.

Результати і їх обговорення

Раніше було встановлено [3], що в органічній фазі ОНК при отвердженні МДІ-1 з концентрацією NCO-груп 8%-вою водою утворюється розгалужений полімер з невисокою молекулярною масою. Відомо, що при надлишку діізоціанату в МДІ вода реагує не тільки зі зростаючим ланцюгом уретанового олігомеру, але і з мономерним ТДІ з утворенням симетричної ді-N-заміщеної сечовини, NH-групи якої зі значною швидкістю реагують з кінцевими ізоціанатними групами зростаючого ланцюга з утворенням біуретових зв'язків і наявність додаткових точок розгалуження приводить до утворення тривимірної сітки в полімері. Крім того, можливо

часткове утворення і високомолекулярних полісечовин [7]. Відомо, що некаталітична реакція циклотримеризації ізоціанатів протікає повільно за температури вище 100°C і відносна активність ТДІ у даній реакції вище ніж 4,4'-дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ) [8]. В системі 2,4ТДІ і СН за відсутності каталізатора протікають реакції сечовиноутворення та циклотримеризації і концентрація ізоціануратних груп (смуги поглинання 1420 см⁻¹ і 1720 см⁻¹) в ІЧ-спектрі продукту реакції залежить від вмісту ізоціанатних груп і при концентрації NCO-груп 0,72% на 1 г СН співвідношення сечовинних і ізоціануратних груп складає 96% і 4% відповідно [9], а в системі на основі ПІЦ і СН – 98% і 2% [10]. Оскільки вміст NCO-груп у досліджуваних системах значно нижче (0,09–0,15% на 1 г СН) можна припустити, що при надлишку ТДІ в МДІ реакція циклотримеризації протікає незначною мірою і в органічній фазі ОНК в залежності від концентрації біуретових зв'язків буде утворюватися розгалужена поліуретансечовина, ді-N-заміщена сечовина та полісечовина і зшитий полімер. В неорганічній фазі ОНК протікає реакція поліконденсації кремнієвої кислоти з утворенням ПКК [1]. У даних органно-неорганічних системах значно зростає значення міжфазних взаємодій і реакція протікає за схемою [1,3]:



Утворення уретан-силікатного шару на межі поділу фаз в системах, отриманих з використанням для синтезу МДІ 2,4-ТДІ, підтверджується методом динамічного механічного аналізу: на залежності $\text{tg}\delta=f(T)$ в області температур 70–150°C спостерігаються мало інтенсивні, але чіткі максимуми [11]. Відома також взаємодія ізоціанатних груп гексаметилендіізоціанату з силанольними групами на поверхні діоксиду кремнію [12].

ІЧ-спектри ОНК в залежності від хімічної будови органічної фази (ОФ) на основі олігоетеру ОПГ-1000 наведені на рис. 1, а на основі олігоетеру ОПГ-2000 – на рис. 2.

Як бачимо при збільшенні вмісту ізоціанатних груп в ОФ в спектрах досліджуваних композитів зростають інтенсивності смуг 1640 см⁻¹ (ν C=O), 3296 см⁻¹ (ν NH) та 1539 см⁻¹ (δ NH) і 1464 см⁻¹, які свідчать про перебіг реакції сечовиноутворення в ОФ. Присутність в спектрах композитів одержаних з використанням суміші МДІ-ПІЦ смуги 2274 см⁻¹, свідчить про вміст певної кількості NCO-груп, що не прореагували. Їх подальша участь в хімічних взаємодіях в системі, яка знаходиться у твердому агрегатному стані, істотно ускладнена внаслідок зниження молекулярної рухливості [10].

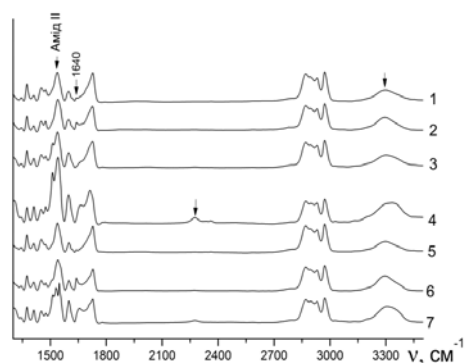


Рис. 1. ІЧ-спектри композитів одержаних на основі олігоетеру ОПГ-1000: 1 – МДІ-1 (NCO=6,6%); 2 – МДІ-1 (NCO=10,0%); 3 – МДІ-1/ПІЦ (NCO=8,6%); 4 – МДІ-1/ПІЦ (NCO=15,1%); 5 – МДІ-2 (NCO=6,3%); 6 – МДІ-2 (NCO=10,6%); 7 – МДІ-2/ПІЦ (NCO=14,1%)

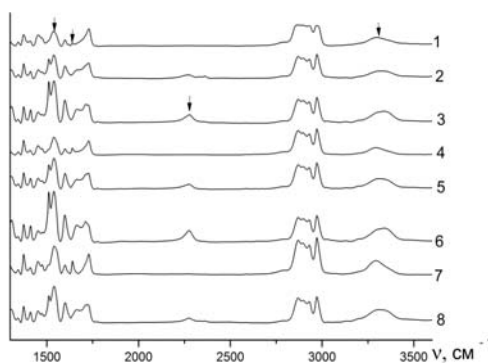


Рис. 2. ІЧ-спектри ОНК одержаних на основі олігоетеру ОПГ-2000: 1 – МДІ-3 (NCO=3,6%); 2 – МДІ-3/ПІЦ (NCO=8,6%); 3 – МДІ-3/ПІЦ (NCO=12,0%); 4 – МДІ-3 (NCO=6,3%); 5 – МДІ-3/ПІЦ (NCO=10,8%); 6 – МДІ-3/ПІЦ (NCO=13,9%); 7 – МДІ-3 (NCO=8,3%); 8 – МДІ-3/ПІЦ (NCO=13%)

Для встановлення хімічних зв'язків між реакційноздатними групами макромолекул на межі поділу фаз здійснювали дослідження гел-фракції (ГФ) в ОНК. Концентрація ГФ в системах на основі МДІ-1 з вмістом 6,6% і 10% NCO-груп збільшується з 21,6 до 25,35%, на основі МДІ-2 з вмістом 6,3% і 10,6% NCO-груп – з 22,6 до 25,3%, а МДІ-3 з вмістом 6,3% і 8,3% NCO-груп – з 23,2 до 25,2%. Оскільки вміст неорганічної фази в ОНК складає близько 20% зростання концентрації ГФ в композитах при надлишку NCO-груп в МДІ можна пояснити як підвищенням вмісту міжфазного шару, так і можливим вмістом сітчастого полімеру та нерозчинних фракцій полісечовин. На рис. 3 наведені ІЧ-спектри СН і ГФ композитів, отриманих на основі МДІ. В спектрі вихідного СН смуги поглинання в області 900–1200 cm^{-1} і 440–480 cm^{-1} відносяться до валентних та деформаційних коливань зв'язків $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в тетрадрах $[\text{SiO}_4]^-$,

широка інтенсивна смуга 2700–3700 cm^{-1} відповідає валентним коливанням ОН-груп різного ступеня Н-зв'язування, 1650 cm^{-1} – деформаційні коливання води [13].

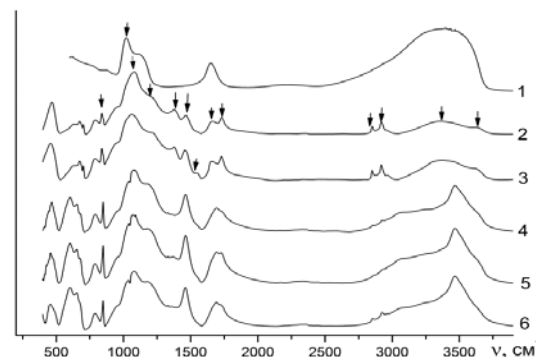


Рис. 3. ІЧ-спектри СН (1) і ГФ композитів, одержаних з використанням МДІ: 2 – МДІ-1(NCO=6,6%); 3 – МДІ-1(NCO=10%); 4 – МДІ-2 (NCO=6,3%); 5 – МДІ-2 (NCO=10,6%); 6 – МДІ-3 (NCO=8,3%)

В спектрі ГФ композиту, отриманому на основі МДІ-1 (NCO – 6,6%), з'являються нові характеристичні смуги валентних коливань карбонільних груп (1660 cm^{-1} , 1731 cm^{-1}), симетричних та асиметричних CH_2 -груп (2850 cm^{-1} , 2918 cm^{-1}), NH-груп (3341 cm^{-1}), C–N в сечовинах (1464 cm^{-1} [14]) і смуги деформаційних коливань Si–O–C (840 cm^{-1}) та CH_3 -груп (1378 cm^{-1}). Поява цих смуг зумовлена ковалентними взаємодіями між ізоціанатними групами олігоетеруретану і силанольними групами неорганічної фази з утворенням уретан-силікатного шару в ОНК [3]. В спектрі також присутня смуга валентних коливань ОН-груп. При збільшенні концентрації NCO-груп в МДІ-1 з 6,6 до 10,0% інтенсивність цих смуг підвищується, що підтверджує зростання вмісту полімерних компонентів в ГФ композитів. Враховуючи можливість присутності в ГФ невеликої кількості нерозчинної фракції полімеру про підсилення ковалентних взаємодій на межі поділу фаз можна визначати за збільшенням оптичної густини смуги 840 cm^{-1} . В спектрах ГФ композитів, одержаних з використанням для синтезу МДІ діізоціанату ТДІ-80 по мірі збільшення концентрації NCO-груп з 6,3 до 10,6% відбувається пропорційне підвищення інтенсивності смуг 840 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , валентних коливань карбонільних груп та NH-груп (3468 cm^{-1}). Зростання інтенсивності смуги деформаційних коливань Si–O–C в спектрах і вмісту ГФ в цих композитах у порівнянні з композитами для формування яких використовували діізоціанат ТДІ-65 можна пояснити тим, що при підвищенні концентрації більш реакційноздатного ізомеру 2,4-ТДІ з 65% до 80% (ізоціанатна група в n-положенні відносно до

метильної групи ТДІ більш активна ніж в о-положенні [15]) посилюються міжфазні ковалентні взаємодії. На основі змін в спектрах (зростання інтенсивності смуг, які відповідають утворенню сечовинних груп і зменшення оптичної густини валентних коливань CH_3 і CH_2 -груп) можна припустити, що в ковалентних взаємодіях з активними групами неорганічної фази переважно беруть участь реакційні групи вільного діізоціанату 2,4-ТДІ або ізоціанатовмісної сечовини ніж макромолекули ізоціанатовмісного олігоетеруретану. Контур і максимум смуги валентних коливань силікат аніонів в неорганічній фазі змінюється в залежності від хімічної будови МДІ в ОНК. Максимум цієї смуги при надлишку NCO-груп в композитах одержаних на основі МДІ-1 зміщується у низькочастотну область спектра з 1083 cm^{-1} до 1068 cm^{-1} , на основі МДІ-2 – у високочастотну область спектра з 1083 cm^{-1} до 1090 cm^{-1} , а на основі МДІ-3 знаходиться при 1081 cm^{-1} . Отже, реакційна здатність і вміст ізоціанатних груп в МДІ істотно впливають на міжфазні ковалентні взаємодії та процес поліконденсації кремнієвої кислоти в неорганічній складовій і при надлишку діізоціанату ТДІ-80 в МДІ-2 утворюється більш високомолекулярний тривимірний каркас ПКК. Оскільки в композитах, які отримували з використанням суміші МДІ з вмістом 20–30% ППЦ концентрація ГФ значно підвищується до 75–95%, тому дослідження цих зразків методом ІЧ-спектроскопії не здійснювали.

Для підтвердження утворення гідрофобного міжфазного шару здійснювали дослідження водопоглинання ОНК, сорбційні властивості яких, як відомо [13], в першу чергу залежать від гідрофільності (на поверхні ПКК розташовані катіони Na^+ та аніони SiO^- , OH^- і OH-Si^{\equiv} , які є центрами адсорбції води), площі питомої поверхні і пористості частинок неорганічної фази, які розташовані у полімерній матриці. На рис. 4,а наведені залежності впливу хімічної будови і концентрації NCO-груп в МДІ-1 та МДІ-2 на максимальне водопоглинання композитів. Як видно, використання діізоціанату ТДІ-80 у порівнянні з ТДІ-65 для формування ОНК призводить до суттєвого зниження сорбційної ємності композитів, причому різниця в значеннях P_{max} ОНК за мірою зростання NCO-груп в МДІ зменшується. Максимальне водопоглинання композитів також знижується при збільшенні ППЦ в ОФ на основі МДІ-1 з вмістом NCO-груп 6,6% та МДІ-3 з вмістом NCO-груп 3,6% (рис. 4,б). Але необхідно зауважити, що при однаковому вмісті реакційноздатних груп в ОФ 10% композити, які одержували з використанням суміші МДІ-ППЦ, характеризуються значно більшими показниками P_{max} (245–300%)

у порівнянні з МДІ (12–40%). Відомо [15], що константа швидкості реакції 2,4-ТДІ з бутиловим спиртом вище ніж з 4,4'-дифенілметандіізоціанатом, тому можна припустити меншу реакційну здатність NCO-груп в ППЦ з силанольними групами неорганічної фази, внаслідок чого зростає водопоглинання ОНК.

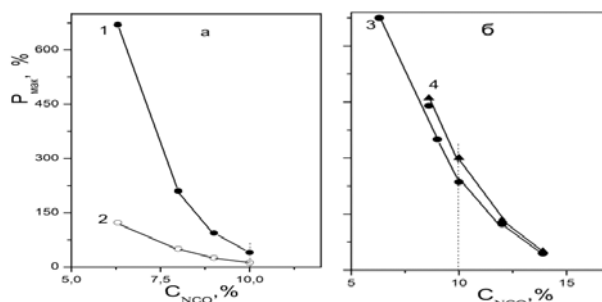


Рис. 4. Залежність максимального водопоглинання композитів від концентрації ізоціанатних груп в МДІ-1 (1), МДІ-2 (2), МДІ-1/ППЦ (3), МДІ-3/ППЦ (4)

Отже, дослідження сорбційних властивостей ОНК підтверджують дані ІЧ-спектроскопії про суттєвий вплив реакційної здатності і кількості ізоціанатних груп в ОФ на ковалентні взаємодії з утворенням гідрофобного міжфазного шару в ОНК.

Раніше було встановлено [3], що при модифікації СН водним розчином ПАК на поверхні ПКК утворюється натрієва сіль поліакрилової кислоти, яка є аніоноактивним ПАВ у досліджуваних системах і викликає підвищення площі питомої поверхні, зростання міжфазних взаємодій і поліпшення механічних властивостей ОНК. На рис. 5,а наведені залежності P_{max} від кількості модифікатора ПАК в СН. Закономірно, що внаслідок підвищення гідрофільності та площі питомої поверхні неорганічної фази сорбційна ємність композитів зростає зі збільшенням кількості г-екв. COOH -груп ПАК на 1 г-екв. NaOH в СН. Також при модифікуванні силікату натрію ПАК спостерігається підвищення міцності при розриві (s) композитів, які одержували на основі МДІ-1 з вмістом NCO-груп 8% і суміші МДІ-1/ППЦ з вмістом NCO-груп 13% (рис. 5,б). Необхідно відмітити менший вплив модифікатора ПАК на механічні та сорбційні властивості ОНК для формування яких використовували більш низьков'язку суміш МДІ-ППЦ.

Дослідження механічних властивостей ОНК в залежності від хімічної будови ОФ, показало, що за мірою збільшення ізоціанатних груп в МДІ (рис. 6) і підвищення вмісту ППЦ в ОФ (рис. 7) зростає міцність композитів, причому більшими показниками σ характеризуються ОНК, одержаних з використанням для синтезу МДІ оліго-

етеру з меншою молекулярною масою. Найбільш високими показниками σ і модуля пружності при 100% подовженні (E_{100}) характеризуються композити, в яких для синтезу МДІ використовували діізоціанат ТДІ-65 з більшою концентрацією симетричного ізомеру 2,6-ТДІ. Зростання концентрації NCO-груп в МДІ-1 (NCO=6,3% і 8,6%) та МДІ-3 (NCO=6,3% і 8,9%) в сумішах з ПЦ також приводить до підвищення міцності ОНК і при концентрації NCO-груп в МДІ-1 10,6% і вмістом ПЦ 33% утворюється жорсткий матеріал і міцність знижується.

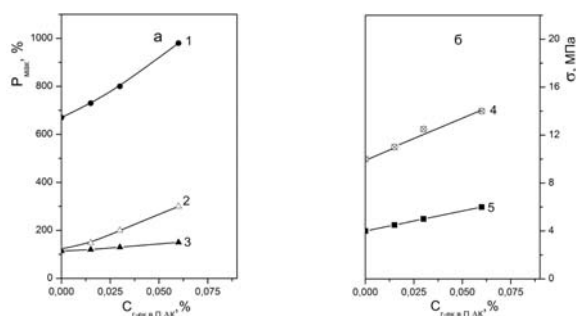


Рис. 5. Залежність максимального водопоглинання (а) і міцності (б) ОНК, одержаних на основі МДІ-1 з NCO=6,3% (1), МДІ-2 з NCO=6,3% (2), МДІ-3/ПЦ з NCO=13% (3), МДІ-1/ПЦ з NCO=8,3% (4), МДІ-1 з NCO=8,0% (5), від концентрації г-екв. COOH-груп ПАК на 1 г-екв. NaOHСН

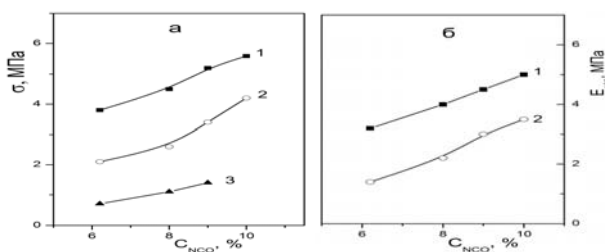


Рис. 6. Залежність міцності (а) і модуля пружності при 100% подовженні (б) ОНК від вмісту ізоціанатних груп в МДІ-1 (1), МДІ-2 (2) і МДІ-3 (3)

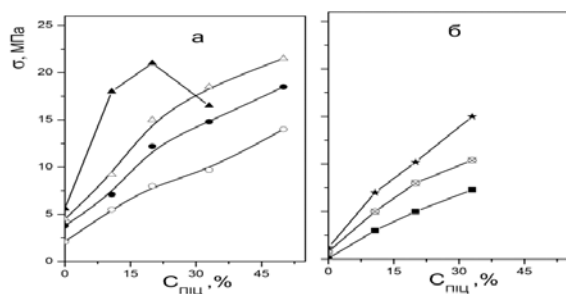


Рис. 7. Залежність міцності композитів від концентрації ПЦ в органічній фазі на основі МДІ-1 (а) з вмістом NCO-груп 6,3% (1), 8,6% (2), 10,6% (3), МДІ-2 з вмістом NCO-груп 6,3% (4) і МДІ-3 (б) з вмістом NCO-груп 6,3% (6), 8,9% (7)

Висновки

Отже, здійснені дослідження свідчать про суттєвий вплив реакційної здатності і концентрації ізоціанатних груп в органічній складовій на міжфазні взаємодії, механічні та сорбційні властивості композитів. Збільшення вмісту більш реакційноздатного 2,4-ТДІ в ОФ приводить до підвищення ковалентних взаємодій і вмісту гідрофобного міжфазного шару на поверхні неорганічної складової, що зменшує водопоглинання і поліпшує механічні властивості ОНК, одержаних на основі як немодифікованого, так і модифікованого поліакриловою кислотою силікату натрію.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Взаимодействие* изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов / С.С. Ищенко, А.Б. Придатко, Т.И. Новикова, Е.В. Лебедев // *Высокомолекулярное соединение*. – 1996. – Т.38. – № 5. – С.786-791.
2. *Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components* / Mamunya Ye.P., Shtompel V.L., Lebedev E.V., Pissis P., Kanapitsas A., Voiteux G. // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol.40. – № 2. – P.2323-2331.
3. *Мальшева Т.Л., Лебедев Е.В.* Вплив модифікованого поліакриловою кислотою силікату натрію на властивості органо-неорганічних композитів // *Полімер. журн.* – 2013. – Т.35. – № 4. – С.415-420.
4. *Сорбційні властивості гібридних органо-неорганічних систем на основі уретанових олігомерів і силікату натрію* / Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Іщенко С.С., Парашенко І.М. // *Полімер. журн.* – 2008. – Т.30. – № 1. – С.37-42.
5. *Некоторые свойства композиционных материалов на основе полиизоцианата и жидкого стекла* / С.С. Ищенко, В.И. Павлов, Е.И. Федорченко, Е.В. Лебедев // *Композиционные полимерные материалы*. – 2000. – Т.22. – № 1. – С.3-8.
6. *Механічні властивості органо-неорганічних полімерних систем на основі уретанових олігомерів* / Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Давіденко В.В., Voiteux, Seytre G. // *Полімер. журн.* – 2009. – Т.31. – № 1. – С.51-57.
7. *Роль воды в процессе синтеза уретановых полимеров на основе сложных полиэфиров* / В.Н. Соколов, Л.Я. Раппопорт, И.Я. Поддубный, Р.П. Апухтина // *Высокомолекулярное соединение*. – 1965. – Т.7. – № 7. – С.1258-1263.
8. *Козак Н.В., Низельский Ю.Н.* Проблемы катализа и механизма циклотримеризации изоцианатов под действием каталитической системы аминэпоксид // *Композиционные полимерные материалы*. – 1996. – Т.57. – С.3-15.
9. *Изучение взаимодействий в системе 2,4 толуиленизоцианат – жидкое стекло методом ИК-спектроскопии* / Р.А. Веселовский, С.С. Ищенко, Т.И. Новикова, А.А. Файнерман // *Композиционные полимерные материалы*. – 1987. – Т.33. – С.56-59.
10. *Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И.* Фор-

мирование органоминеральной композиции на основе полиизоцианата и жидкого стекла // Укр. хім. журн. – 1988. – Т.54. – № 3. – С.315-319.

11. Бровко О.О., Горбач Л.А., О.Д. Луцик О.Д. Особливості формування та властивості органічно-неорганічних систем на основі силікату натрію // Полімер. журн. – 2013. – Т.35. – № 4. – С.375-383.

12. Kang S.M., Kim M.L., S.H. Kwon S.H. Polyurethane form/silica chemical hybrids for shape memory effects // J. Mater. Res. – 2012. – Vol.27. – № 22. – P.2837-2843.

13. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – 416 с.

14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1991. – 536 с.

15. Саундерс Д.Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968. – 335 с.

Надійшла до редакції 25.02.2015

THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF AN ORGANIC CONSTITUENT ON THE INTERFACIAL INTERACTIONS IN ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES BASED ON SODIUM SILICATE

T.L. Malysheva, A.L. Tolstov

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

In this work, we study the effects of the chemical reactivity and content of isocyanate groups in the macrodiisocyanate (MDI) or in the blends of MDI with polyisocyanate in an organic phase on the interfacial interactions, sorption and mechanical properties of organic-inorganic composites based on sodium silicate. To synthesize the MDI with the NCO groups content from 3.6 to 11.8%, the poly(propylene glycol) with relative molecular mass of 1000 or 2000 and the mixture of 2,4- and 2,6-isomers of tolylenediisocyanate are used. An increase in the content of the most reactive NCO groups of tolylene-2,4-diisocyanate in organic phase is stated to improve surface covalent interactions. FTIR-spectroscopy confirms the reaction between isocyanate groups of organic phase and silanol groups of inorganic phase. The intensification of the surface interactions and formation of hydrophobic urethane-silicate layer results in a decrease in water sorption ability and an enhancement of the mechanical properties of the composites obtained using both sodium silicate modified by polyacrylic acid and unmodified one.

Keywords: organic-inorganic composite; sodium silicate; isocyanate; interface; interactions; mechanical properties; water sorption.

REFERENCES

1. Ishchenko S.S., Pridatko A.B., Novikova T.I., Lebedev E.V. Vzaimodeystviye izotsianatov s vodnymi rastvorami silikatov shchelochnykh metallov. [Interaction of isocyanates with aqueous solutions of alkali silicates]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A*, 1996, vol. 38, no. 35, pp. 786-791. (in Russian).
2. Mamunya Ye.P., Shtompel V.L., Lebedev E.V., Pisis P., Kanapitsas A., Boiteux G. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components. *European Polymer Journal*, 2004, vol. 40, pp. 2323-2331.

3. Malysheva T.L., Lebedev E.V. Vliyanie modifitsirovanogo poliakrilovoi kislotoi silikata natriya na svoystva organo-neorganicheskikh kompozitov [An influence of sodium silicate modified by polyacrylic acid on the properties of organic-inorganic composites]. *Polimernyy Zhurnal*, 2013, vol. 35, no. 4, pp. 415-420. (in Ukrainian).

4. Mamunya Ye.P., Yurzenko M.V., Lebedev E.V., Ishchenko S.S., Parashchenko I.M. Sorbtsiyni vlastivosti gibridnykh organo-neorganichnykh sistem na osnovi uretanovykh oligomeriv i silikatu natriyu. [Sorption properties of hybrid organic-inorganic systems based on urethane oligomers and sodium silicate]. *Polimernyy Zhurnal*, 2008, vol. 30, no. 1, pp. 37-42. (in Ukrainian).

5. Ishchenko S.S., Pavlov V.I., Fedorchenko E.I., Lebedev E.V. Nekotorye svoystva kompozitsionnykh materialov na osnove poliizotsianata i zhidkogo stekla [Some properties of composite materials on the basis of polyisocyanate and liquid glass]. *Kompozitsionnye Polimernye Materialy*, 2000, vol. 22, no. 1, pp. 3-8. (in Russian).

6. Mamunya Ye.P., Yurzenko M.V., Lebedev E.V., Davidenko V.V., Boiteux G., Seytre G. Mekhanicheskie svoystva organo-neorganicheskikh polimernykh sistem na osnove uretanovykh oligomerov [Mechanical properties of organic-inorganic polymer systems based on urethane oligomers]. *Polimernyy Zhurnal*, 2009, vol. 31, no. 1, pp. 51-57. (in Russian).

7. Sokolov V.S., Rappoport L.Ya., Poddubnyy I.Ya., Apukhtina N.P. Rol' vody v protsesse sinteza uretanovykh polimerov na osnove slozhnykh poliefirov [The role of water in the synthesis of urethane polymers on the basis of polyesters]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, 1965, vol. 7, no. 7, pp. 1258-1263. (in Russian).

8. Kozak N.V., Nizel'skiy Yu.N. Problemy kataliza i mekhanizma tsiklotrimerizatsii izotsianatov pod deystviem kataliticheskoy sistemy aminepoksid [The problems of the catalysis and the mechanism of isocyanates cyclotrimerization under amino-epoxy catalytic system]. *Kompozitsionnye Polimernye Materialy*, 1996, vol. 57, pp. 3-15. (in Russian).

9. Veselovskiy R.A., Ishchenko S.S., Novikova T.I., Faynerman A.A. Izuchenie vzaimodeystviy v sisteme 2,4 toluilendizotsianat-zhidkoe steklo metodom IK-spektroskopii [Study the interactions in the system «tolylene-2,4-diisocyanate-waterglass» by IR-spectroscopy]. *Kompozitsionnye Polimernye Materialy*, 1987, vol. 33, pp. 56-59. (in Russian).

10. Veselovskiy R.A., Ishchenko S.S., Novikova T.I. Formirovaniye organomineral'noy kompozitsii na osnove poliizotsianata i zhidkogo stekla [Formation of organic-mineral composites based on polyisocyanate and liquid glass]. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, 1988, vol. 54, no. 3, pp. 315-319. (in Russian).

11. Brovko O.O., Gorbach L.A., Lutsik O.D., Sergeeva L.M., Lebedev E.V. Osoblivosti formuvannya ta vlastivosti organo-neorganichnykh sistem na osnovi silikatu natriyu [Peculiarities of the formation and properties of organic-inorganic systems based on sodium silicate]. *Polimernyy Zhurnal*, 2013, vol. 35, no. 4, pp. 375-383. (in Ukrainian).

12. Kang S.M., Kim M.L., S.H. Kwon S.H. Polyurethane form/silica chemical hybrids for shape memory effects. *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, no. 22, pp. 2837-2843.

13. Айлер Р., *Химия кремнезема* [The chemistry of silica]. MIR, Moscow, 1982. 416 p. (in Russian).

14. Nakamoto K., *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. MIR, Moscow, 1991. 536 p. (in Russian).

15. Saunders D.Kh., Frish K.K., *Химия полиуретанов* [The chemistry of polyurethanes]. Khimiya, Moscow, 1968. 335 p. (in Russian).