

УДК 541.64: 678.02

Вплив модифікованих ізоціанатів на теплофізичні характеристики органо-неорганічних композицій

В.Л. Будзінська, В.В. Давиденко, О.О. Бровко, Є.В. Лебедев

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

Проведено теплофізичні дослідження органо-неорганічних композитів на основі модифікованого поліізоціанату та силікату натрію. Встановлено, що введення модифікованих олігоуретанів приводить до зменшення як температури склування зразків, так і температури початку їх розкладання, що зумовлено наявністю гнучкого олігоетерного блоку в складі модифікованих ізоціанатів і різною молекулярною масою олігоуретанів. Проведено якісний аналіз температурних залежностей в'язкопружних функцій створених композитів. Виявлено, що введення модифікованих ізоціанатів до складу композиту приводить до формування однофазної системи.

Ключові слова: органо-неорганічні композити, сегментований олігоуретан, температура склування, модуль пружності, модуль в'язкості.

Вступ.

Розвиток сучасної науки і техніки нерозривно пов'язаний з використанням нових матеріалів, які характеризуються високими фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями. Важливе місце серед них займають полімерні композиційні матеріали, які містять неорганічні та органічні складові, так звані, органо-неорганічні композити (ОНК). Потреба промисловості та техніки в нових полімерних композиціях з високим комплексом заданих властивостей, у той же час з дешевою сировини, робить проблему розробки таких композитів актуальною на сьогодні.

Властивості ОНК можна варіювати залежно від способу синтезу та шляхом введення модифікуючих реагентів. Слід відмітити, що можна модифікувати як неорганічну, так і органічну складову. Модифікація органічної складової дає можливість впливати на формування полімерної органічної матриці, що, безумовно, позначиться на кінцевих властивостях композитів [1–4]. Використовуючи модифікатори ізоціанатів різної хімічної будови та фізичного стану, які б сприяли утворенню додаткових хімічних і фізичних зв'язків між складовими (органічною та неорганічною), можна варіювати характеристики отриманих композицій.

Тому, безумовно, дослідження структурних особливостей ОНК, що містять модифіковану органічну складову, викликає великий інтерес. Основний акцент у дослідженнях органо-неорганічних систем ставиться на вивчення теплофізичних і фізико-механічних властивостей, оскільки саме вони визначають область їх застосування.

Об'єктами дослідження слугували створені рані-

ше ОНК на основі силікату натрію та модифікованого поліізоціанату, які містять у своєму складі як гнучкі, так і жорсткі поліетерні блоки.

Експериментальна частина.

Для створення ОНК використовували модифікований поліізоціанат (ПІЦ). Модифікацію ПІЦ проводили поліфункціональними олігоуретанами, які змішували з ПІЦ за певних співвідношень [5]. Перемішування проводили протягом 3–4 хв. за кімнатної температури. Після чого отриману суміш, яка складається з модифікованого ПІЦ і ПІЦ, що не прореагував, використовували для синтезу ОНК. Композити готували шляхом введення модифікованого ПІЦ у розчин силікату натрію (СН) за кімнатної температури постійно перемішуючи протягом 5–7 хв. Отримані ОНК виливали у циліндричні форми для затверднення на повітрі протягом 5–7 діб. Всі зразки ОНК отримували за співвідношення 30 : 70 % мас. неорганічної та органічної складової.

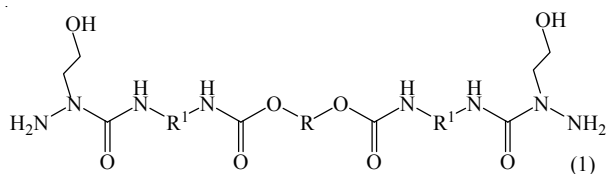
Теплофізичні властивості отриманих ОНК вивчали за допомогою методів термогравиметрії (ТГА) і диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Втрату ваги та температуру початку розкладу визначали за допомогою приладу Q50 (TA Instruments, США). Зразки досліджували в температурному інтервалі від 20 до 700 °С зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв. в атмосфері повітря. Теплофізичні характеристики визначали на приладі Q2000 (TA Instruments, США) на повітрі в температурному діапазоні від -90 до +125 °С, з швидкістю нагрівання 20 °С/хв. Для зняття температурної та/або технологічної передісторії зразків нагрівання проводили двічі.

В'язкопружні властивості синтезованих ОНК досліджували за допомогою динамічного механічного аналізатора (ДМА) Q800 (TA Instruments, США). Дослідження проводили в режимі згину за частоти 10 Гц і в температурному інтервалі від -50 до +200 °С. Швидкість нагрівання становила 3 °С/хв. Значення температури склування (T_g) визначали з графіків температурних залежностей E'' . Довжина, ширина та товщина зразків становила приблизно 50,00; 3,50 та 0,08 мм відповідно.

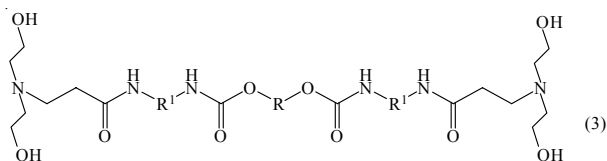
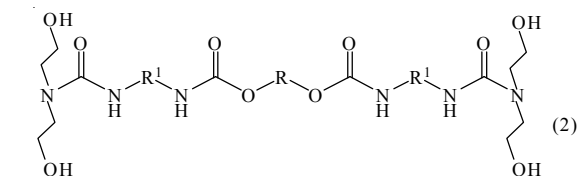
Визначення міцності та відносної деформації при стисканні зразків ОНК проводили згідно з ГОСТ 18299. Дослідження проводили після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 за швидкості 50 мм/хв.

Результати дослідження та їх обговорення.

Оскільки модифікацію ПЩ проводили трьома різними чотирифункціональними сегментованими олігомерами, які містять у своєму складі амінні та гідроксильні групи, здатні до реакції з ізоціанатними групами, то отримали модифікований олігомерний ПЩ. Такий модифікований ПЩ розгалужений, містить гнучкий поліетерний блок і NCO-групи, які можуть вступати в реакцію із силікатом нагрію. Так при використанні олігоуретансемікарбазиду (ОУСК) отримали модифікований ПЩ (схема 1), що містить гнучкі поліетерні та жорсткі семікарбазидні групи:



Використання як модифікатора ПЩ олігоуретансечовинного (ОУС) та олігоуретанового (ОУ) форполімерів приводить до утворення модифікованого ПЩ з гнучкими поліетерними та уретановими групами (схеми 2 та 3 відповідно):



Наявність різних функціональних груп у модифікованому ПЩ впливає на властивості кінцевих ОНК. Теплофізичні властивості системи визначаються хімічною будовою матеріалу. Наявність гнучкого блоку у модифікованому ПЩ визначає сегментальну рухливість і зміни теплофізичних властивостей композитів [6]. Температура склування та стрибки теплоємності при склуванні – це найважливіші параметри, які дають змогу оцінити вплив модифікатора на структурні властивості ОНК. На рис. 1 наведені термограми двох нагрівань зразків ОНК.

Як видно з рисунка, для всіх ОНК спостерігаємо однакову залежність, пов'язану з тим, що всі модифіковані ізоціанати містять однакову складову (макродіізоціанат) у своїй будові. Неважко помітити, що існує відмінність між першим та другим нагріванням, що є наслідком релаксаційних процесів у системі. З рисунка видно, що незалежно від модифікованого ізоціанату, введеного в ОНК, всі системи мають одну T_g , що свідчить про те, що полімерна складова має одну фазу. Теплофізичні параметри (T_g , величина стрибка теплоємності та ширина інтервалу склування) наведені в табл. 1.

Як видно з таблиці, T_g відрізняється в першому та другому нагріванні, це можна пояснити тим, що під час нагрівання та охолодження відбувається релаксація системи. Аналізуючи значення T_g за другого нагрівання видно, що будова утвореного модифікованого ізоціанату істотно впливає на зміну T_g . Введення в ОНК модифікованих ізоціанатів приводить до зсуву T_g у бік нижчих температур порівняно з немодифікованою системою, що пояснюється наявністю гнучких олігоетерних блоків у модифікованих ОНК. Найнижчі значення T_g спостерігаємо в ОНК, де модифікатором ПЩ виступає ОУ, що і очікували. Адже такий сегментований олігоуретан містить більшу кількість гнучких уретанових блоків. При формуванні композита на основі ОУ спостерігаємо найнижчі значення T_g , що є наслідком більшої молекулярної маси синтезованого олігомеру. Отже, визначальним фактором зміни теплофізичних характеристик ОНК є будова модифікатора ізоціанату, введеного в систему, та його молекулярна

Таблиця 1. Теплофізичні характеристики створених ОНК

Склад композиції	Перше нагрівання/Друге нагрівання		
	T_g , °С	ΔT , °С	ΔC_p , Дж/(г·град)
СН+ПЩ	49/44	45/46	0,6341/0,3487
СН+ПЩ+ОУСК	50/25	27/34	0,6665/0,3448
СН + ПЩ + ОУ	49/11	29/44	0,7299/0,4903
СН + ПЩ + ОУС	51/32	35/36	0,7623/0,3703

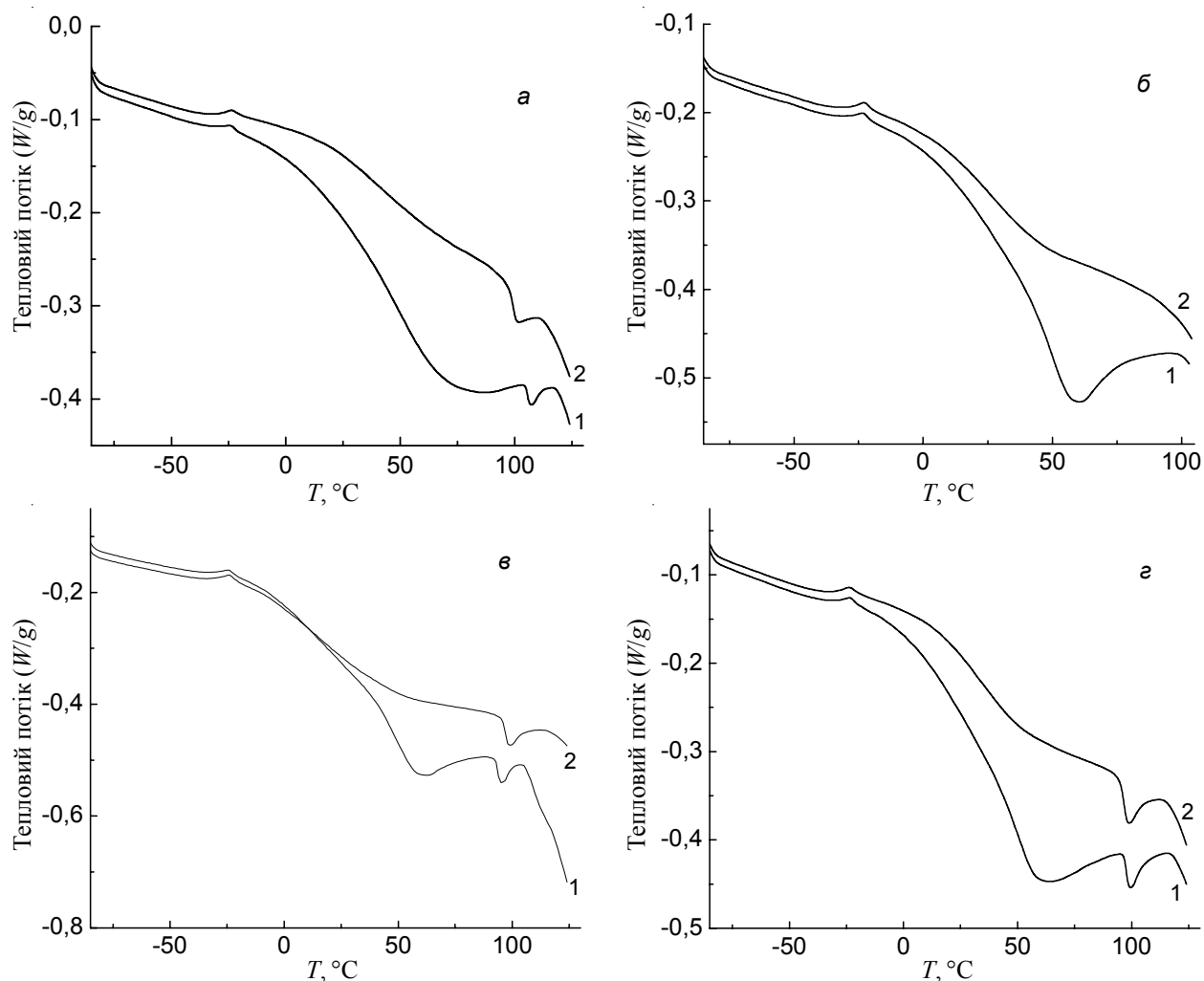


Рис. 1. Термограми ОНК: СН+ПІЦ (а); СН+ПІЦ+ОУСК (б); СН+ПІЦ+ОУ (в) та СН+ПІЦ+ОУС (г). 1, 2 – перше і друге нагрівання

маса.

Термічну стійкість ОНК досліджували методом термогравіметрії. На рис. 2 подані криві втрати ваги синтезованих ОНК, що містять модифіковані ізоціанати. Аналіз кривих свідчить про складність процесу деструкції, який має три основні стадії. Перша стадія відповідає втраті води, наявної у всіх зразках досліджуваних ОНК. Закономірно, що на цій стадії втрата маси всіх зразків однакова і становить приблизно 3 %, що відповідає кількості води, яка залишилася у зразках після завершення реакцій. Наступна стадія в області температур 220–390 °С характеризує термоокиснювальну деструкцію як уретанових, так і сечовинних груп композитів [7, 8]. На кривих для зразків на основі ОУ плече за температури 260 °С вказує на більшу кількість уретанових зв'язків, наявних в ОНК. Це підтверджується і даними ІЧ-спектроскопії [5]. Остання стадія за температур від 490 °С та вище відповідає деструкції скелету молекули [9].

Для ОНК, що синтезовані з використанням ОУС та ОУ, з'являється невеликий пік в області 380–480 °С.

Можна припустити, що це є наслідком утворення більшої кількості уретанових зв'язків. У випадку ОНК без модифікатора та з модифікованим ізоціанатом

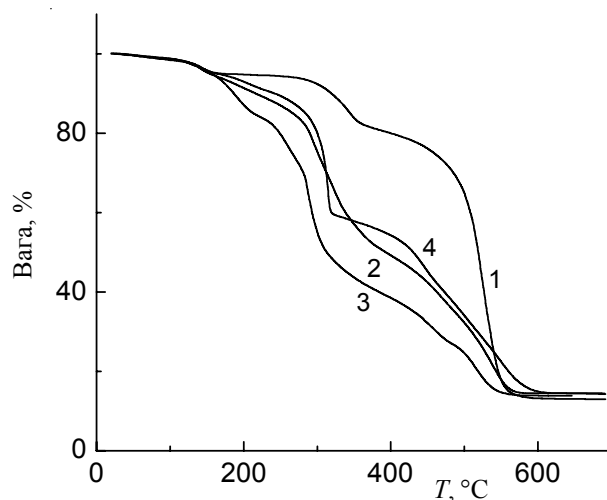


Рис. 2. Термограми ОНК: 1 – вихідна композиція; 2 – ОУСК; 3 – ОУ та 4 – ОУС

Таблиця 2. Термоокиснювальна деструкція вихідної ОНК та ОНК з модифікованими ізоціанатами

Термогравіметричні дані		Модифікатор			
		-	ОУСК	ОУ	ОУС
I стадія	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	107–178	83–170	102–174	102–174
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	144	139	152	142
	$\Delta m, \%$	3,16	3,15	4,80	3,48
II стадія	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	248–386	224–382	237–348	250–350
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	342	295	288	313
	$\Delta m, \%$	14,80	22,81	35,48	33,28
III стадія	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	-	-	405–485	386–480
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	-	-	445	441
	$\Delta m, \%$	-	-	68,89	53,25
IV стадія	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	415–594	399–586	485–570	522–617
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	523	538	518	555
	$\Delta m, \%$	56,48	78,66	80,09	77,84
Коксовий залишок, %		13,06	14,45	13,92	14,47

ОУСК така стадія не чітко виражена, хоча в композиціях також утворюються уретанові зв'язки, що може бути наслідком перекривання двох сусідніх температурних інтервалів.

З термограм були визначені температурні інтервали стадій розкладу зразків (ΔT), втрати ваги (Δm) на момент досягнення температури максимальної швидкості розкладу ($T_{\text{макс}}$) та величини коксового залишку (табл. 2).

Оскільки досліджувані ОНК складаються з неорганічної та модифікованої органічної складових, то вага всіх зразків спадає в декілька стадій різної інтенсивності. Водночас величина коксового залишку, яка характеризує кількість летких продуктів згорання, корелює з кількісним вмістом неорганічної складової в ОНК і приблизно однакова для всіх композитів, адже в систему введено однакову кількість неорганічної складової.

Отже, дослідження теплофізичних властивостей синтезованих ОНК дає змогу зробити висновок, що введення модифікованих ізоціанатів приводить до зменшення як температури склування зразків, так і температури початку розкладання зразків, що зумовлено структурою утвореного композита та будовою

модифікованого ізоціанату.

Як відомо, динамічні механічні властивості матеріалів мають велике прикладне значення. Так, модуль динамічних втрат визначає експлуатаційні властивості матеріалів, а динамічний модуль пружності є важливим показником деформаційних властивостей композиційних матеріалів. Також за характером температурних залежностей модулів пружності та втрат можна судити про фазову морфологію композитів та її зміни. На рис. 3 наведено температурні залежності в'язкопружних функцій для ОНК, що синтезовані на основі модифікованих ізоціанатів.

Як видно з рис. 3, для всіх досліджуваних композицій спостерігаємо подібні температурні залежності в'язкопружних функцій, з яких випливає, що введення модифікованих ізоціанатів в ОНК приводить до формування однофазної, тобто не сегрегованої структури. На це вказує тільки один α -релаксаційний перехід у температурному інтервалі 0–120 $^\circ\text{C}$, який пов'язаний з рухливістю гнучкого олігоетерного блоку, наявного в модифікованих ізоціанатах.

Визначені за положенням максимуми на температурній залежності модуля втрат T_c вказують на хорошу кореляцію з даними ДСК, навіть з урахуванням

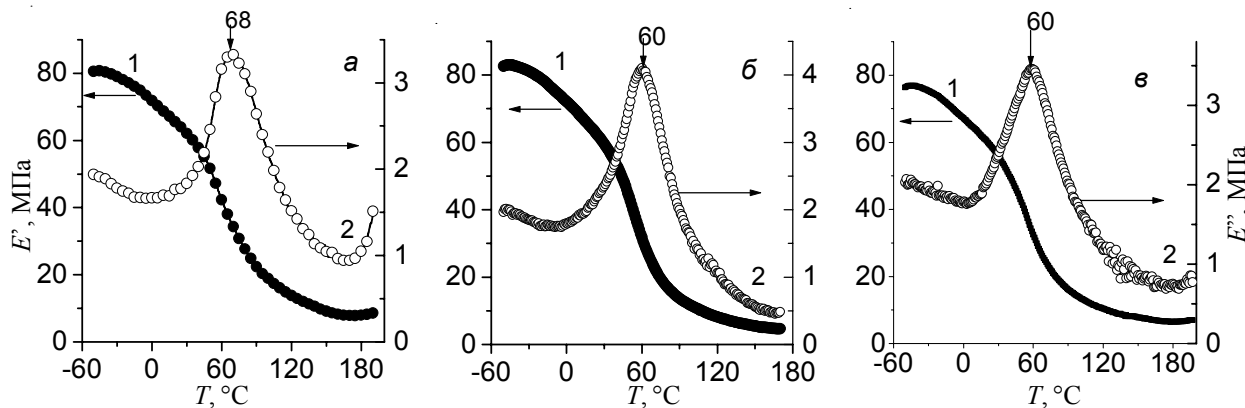


Рис. 3. Температурні залежності модуля пружності (1) і модуля динамічних втрат (2) зразків ОНК: ОУСК (а); ОУС (б) та ОУ (в)

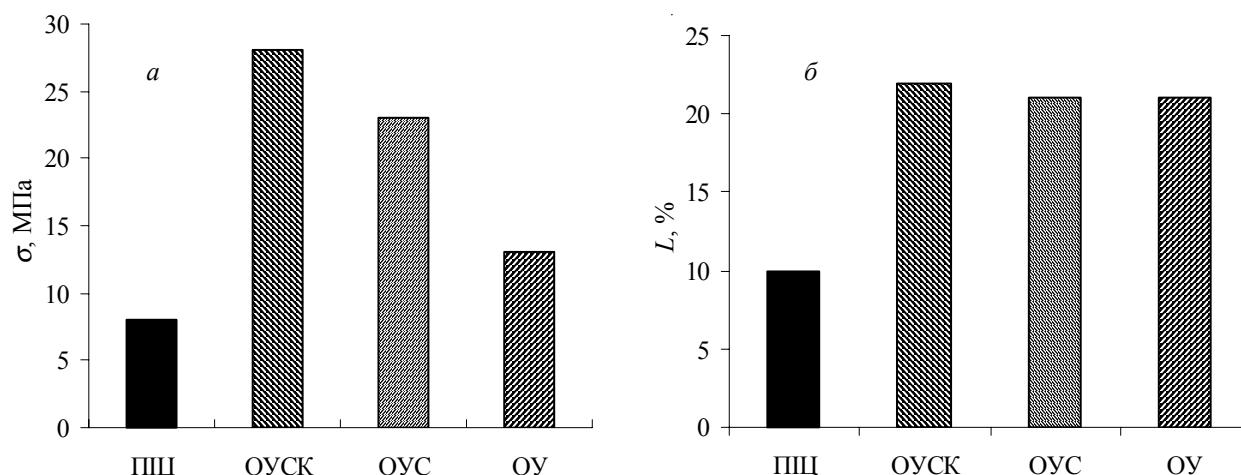


Рис. 4. Значення міцності (а) та відносної деформації (б) при стисканні різних композицій

того факту, що зміна частоти на порядок веде до зсуву температури переходу на 7–15 °С [10]: значення T_g , отримані методом ДМА, вищі, ніж значення, отримані методом ДСК.

При використанні модифікатора ОУСК формується композиція, яка має найвищу $T_g = 68$ °С. Для ОНК з модифікаторами ОУС та ОУ, T_g однакові і дещо нижчі, аніж для ОНК з ОУСК, і дорівнюють 60 °С. Така відмінність T_g при введенні різних модифікованих ізоціанатів пояснюється, зокрема, наявністю гнучких блоків у композитах і їхньою різною молекулярною масою. У випадку ОУСК, молекулярна маса якого найнижча з усіх олігомерів ($M_n = 1564$), композит має вищу T_g . У випадку ОУС та ОУ, молекулярні маси яких 1622 та 1710 відповідно, T_g дещо нижча.

Хімічна природа модифікатора впливає на структуру утвореного розгалуженого олігомеру, що визначає фізико-механічні властивості створених ОНК. Дослідження фізико-механічних характеристик створених ОНК показало, що введення модифікованих олігомерів приводить до покращення деформаційно-міцнісних властивостей композитів (рис. 4).

Як видно, введення в систему модифікованих ізоціанатів приводить до збільшення як міцності, так і відносної деформації при стисканні зразків ОНК, що пов'язано з тим, що модифіковані ізоціанати містять гнучкий олігоетерний блок, внаслідок чого ОНК не такі крихкі, як вихідна система на основі ПЩ і СН.

Властивості ОНК на основі модифікованих ізоціанатів і СН пов'язані як з численними паралельно-конкуруючими реакціями, що перебігають при створенні композита, так і з особливостями формування просторової структури. Введення модифікованого ПЩ приводить до зміни міжфазної взаємодії СН з полімерною матрицею [11, 12], що визначає структуру цих композитів і механічні характеристики.

Отже, дослідження теплофізичних характеристик композитів показало, що введення модифікованих ізоціанатів в ОНК приводить як до зсуву температури склування в бік нижчих температур, так і до зменшення температури початку розкладання зразків, що зумовлено наявністю гнучкого олігоетерного блоку в складі модифікованих ізоціанатів та їхньою різною молекулярною масою. Підсумовуючи результати проведеного якісного аналізу температурних залежностей в'язкопружних функцій, можна зробити висновок, що введення модифікованих ізоціанатів у систему сприяє істотній гомогенізації досліджуваних систем.

Отримані результати досліджень синтезованих ОНК показали, що модифікація ізоціанатів олігомерами різної природи, яка впливає на процеси структуроутворення та властивості, може бути ефективним способом отримання матеріалів з наперед заданими властивостями і широко застосовуватися на практиці у сфері будівництва та хімічної промисловості.

Література

1. *Ищенко С.С., Будзінська В.Л., Денисенко В.Д., Лебедев С.В.* // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 4. – С.271-275.
2. *Айлер Р.* Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
3. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзинская В.Л.* // Физико-химия полимеров. – 2008. – **14**. – С.117-123.
4. *Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Лебедев С.В.* // Укр. хім. журн. – 2009. – **75**, №3-4. – С. 62-66.
5. *Будзінська В.Л., Лебедев С.В.* // Полімер. журн. – 2013. – № 3. – С. 298-303.
6. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физике полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
7. *Низельский Ю.Н., Ищенко С.С., Запунная К.В.* // Укр. хім. журн. – 1983. – **49**, № 1. – С. 80–84.

8. Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Файнерман А.А. // Журн. прикл. химии. – 1988. – 10. – С. 2232–2234.
9. Сметанкина Н.П., Опря В.Я., Омельченко С.И. // Синтез и физико-химия полимеров. – 1976. – Вып. 19. – С. 76-79.
10. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 312с.
11. Лебедєв Е.В. Межфазная область в полимер-полимерных системах // В кн. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. – Т.2. – К.: Наук. думка, 1986. – 383 с.
12. Придатко А.Б., Ищенко С.С., Лебедєв Є.В. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – 4С. – С. 31-33.

Надійшла до редакції 30 січня 2014 р.

Влияние модифицированных изоцианатов на теплофизические характеристики органо-неорганических композиций

В.Л. Будзинская, В.В. Давиденко, А.А. Бровко, Е.В. Лебедев

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

Проведены теплофизические исследования органо-неорганических композитов на основе модифицированного полиизоцианата и силиката натрия. Установлено, что введение модифицированных олигоуретанов приводит к уменьшению как температуры стеклования образцов, так и температуры начала их разложения, что обусловлено наличием гибкоцепного олигоэфирного блока в составе модифицированных изоцианатов, а также разной молекулярной массой олигоуретанов. Проведен качественный анализ температурных зависимостей вязкоупругих функций созданных композитов. Обнаружено, что введение модифицированных изоцианатов в состав композита приводит к формированию однофазной системы.

Ключевые слова: органо-неорганические композиты, сегментированный олигоуретан, температура стеклования, модуль упругости, модуль потерь.

Influence modified isocyanates on thermophysical characteristics of organic-inorganic compositions

V. L. Budzinska, V.V. Davidenko, A.A. Brovko, E.V. Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The thermophysical researches of organic-inorganic composites on the basis of modified polyisocyanates and sodium of silicate are investigated. It is established, that introduction modified oligourethane leads to reduction, both vitrification temperature samples, and temperature of the beginning of decomposition of samples that is caused by presence flexible chain oligoether the block as a part of modified isocyanates, and also different molecular weight oligourethanes. The qualitative analysis of temperature dependences of viscoelastic functions of the created composites is carried out. It is revealed, that introduction modified isocyanates in composite structure leads to formation of single-phase system.

Key words: organic-inorganic composites, segmented oligourethanes, glass-transition temperature, modulus of elasticity, modulus of dynamic loss.