

І.М.Бей, В.Д.Денисенко, Г.М.Нестеренко, О.В.Слісенко, В.Л.Будзінська

## ТЕПЛОФІЗИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ УРЕТАН-СИЛКАТНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З РІЗНИМ ВМІСТОМ НЕОРГАНІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ

Синтезовано органо-неорганічні композити (ОНК) з ізоціанатного олігомеру (макродіізоціанату) та водного розчину силкату натрію. Досліджено вплив співвідношення органічної і неорганічної складових на термічні, теплофізичні та механічні властивості отриманих ОНК.

**Ключові слова:** органо-неорганічні композити, теплофізичні властивості.

*ВСТУП.* Одним з найбільш поширених типів сучасних полімерних матеріалів є полімерні органо-неорганічні композити (ОНК), які дозволяють у досить широких межах варіювати властивості вихідного синтетичного органічного полімеру (полімерної матриці) за рахунок комбінування з неорганічними наповнювачами різного типу. Особливу увагу привертають до себе ОНК, в яких як органічна (полімерна), так і неорганічна (в тому числі у полімерній формі) складові утворюються в процесі синтезу композиту з низькомолекулярних або олігомерних прекурсорів [1, 2]. Структура таких композитів, а отже і властивості, безпосередньо залежать від умов синтезу, що відкриває відносно прості шляхи для отримання матеріалів з бажаним комплексом властивостей.

Як неорганічний прекурсор для синтезу полімерних ОНК широко використовують кремній-вмісні сполуки. Перевагами водного розчину силкату натрію (рідкого скла) є дешевизна та відносно низька токсичність порівняно з силанами та силоксанами. Крім того, здатність силкатів лужних металів до конденсації при взаємодії з різними класами сполук, зокрема ізоціанатами [3–5], дає можливість синтезувати ОНК з одночасним формуванням органічної та неорганічної складових. Найбільш поширеними серед таких ОНК є так звані ЗР-смоли (від основних складових англійською: polyisocyanate–polyphosphate–polysilicate), а також їх похідні, які за своїми характеристиками наближаються до кераміки [6, 7]. Модифікація таких ОНК дозволяє в широких межах варіювати властивості цих матеріалів (в першу чергу механічні), що значно розширює гаулузі їх застосування [8–11]. Водночас не менш

цікавими з точки зору практичного застосування є еластичні плівкотвірні ОНК на основі розчинних силкатів лужних металів, в яких органічну складову синтезовано з гнучколанцюгового уретанвмісного олігомеру — макродіізоціанату. В роботах [12–16] було розглянуто особливості синтезу та модифікації таких ОНК, а також досліджено їх структуру, сорбційні та механічні властивості. Метою представленої роботи є дослідження термічних, теплофізичних та механічних властивостей ОНК, синтезованих з макродіізоціанату і розчинного силкату натрію з різним співвідношенням органічної і неорганічної складових.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Для синтезу органічної складової ОНК — поліуретансечовини (ПУС) — використовували макродіізоціанат (МДІ), отриманий з 2,4-толуїлендіізоціанату (35/65) та лінійного олігооксипропіленгліколю ППГ-1052 у співвідношенні 2:1. Вміст ізоціанатних груп у МДІ складав 5 % мас. Як прекурсор неорганічного компонента ОНК застосовували водний розчин силкату натрію загального складу  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$  з силкатним модулем (співвідношення  $m:n$ ) 3:1 та масовою часткою води 52 %.

Зразки ОНК отримували шляхом змішування компонентів до гомогенного стану з наступним формуванням у вигляді плівок у тефлоновій формі. Твердження композицій проводили на повітрі в нормальних умовах. Вміст неорганічної складової у вихідній реакційній суміші становив 0, 10, 20, 30, 40 і 50 % мас. Слід зазначити, що в даній роботі для характеристики складу отверджених ОНК також використовували співвідношення компонентів у вихідній реакційній суміші. Отримані ОНК були досліджені за допо-

Т а б л и ц я 1

## Параметри термоокислювальної деструкції ПУС та ОНК різного складу

Вміст СН, % мас.		Стадія I			Стадія II			Стадія III			Стадія IV			Коксовий залишок, %	
Реакційна суміш	Ком-позит	$\Delta T$	$T_{\max}$	$m, \%$	$\Delta T$	$T_{\max}$	$m, \%$	$\Delta T$	$T_{\max}$	$m, \%$	$\Delta T$	$T_{\max}$	$m, \%$	експ.	теор.
0	0	—	—	—	240–380	320	90	—	—	—	415–530	470	100	0	0
10	5.2	50–140	85	1	210–385	265	78	370–425	400	83	435–515	470	92	8	5
20	11.1	50–150	90	1	215–380	255	75	360–425	405	82	425–530	470	89	11	10
30	17.6	50–130	75	2	210–370	255	73	350–480	405	84	440–580	470	86	14	14
40	25.0	50–120	100	3	210–370	250	71	370–465	405	82	440–550	475	83	17	20
50	33.3	50–125	60	5	180–375	215	65	320–480	380	73	480–585	—	75	25	24
			90			305			430						

П р и м і т к и. Стадії: I — втрати вільної води, II — деструкція уретанових і сечовинних груп, III — видалення структурованої води, IV — деструкція вуглецевого скелета; температура — в  $^{\circ}\text{C}$ .

могою методів теплофізичного аналізу.

Термічну стійкість індивідуальної ПУС та ОНК визначали за допомогою метода термогравіметричного аналізу (ТГА) на приладі Derivatograph-Q-1500D у середовищі повітря в інтервалі температур від 25 до 600  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагрівання 10  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ .

Теплофізичні властивості зразків ОНК досліджували за допомогою методу диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі DSC Q2000 (TA Instruments) у діапазоні температур –85–200  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагрівання 20  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ , для аналізу використовували другий скан.

Синтезовані ОНК також були досліджені за допомогою метода термомеханічного аналізу (ТМА) в режимі пенетрації на приладі ТМА Q 400 (TA Instruments) в діапазоні температур від –100 до 300  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагрівання 5  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  при навантаженні 1 МПа.

Визначення міцності і відносного подовження при розриві зразків ПУС та ОНК проводили згідно з ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 при швидкості 50 мм/хв.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Результати термогравіметричних досліджень синтезованих

ОНК підсумовані в табл. 1. При нагріванні ПУС спостерігається втрата маси в двох температурних інтервалах 240–380 і 415–530  $^{\circ}\text{C}$ , що відповідають основній стадії термоокислювальної деструкції (деструкція гетероатомних груп — уретанових і сечовинних) та руйнуванню вуглецевого скелета. Пік основної стадії втрати маси є несиметричним внаслідок злиття процесів деструкції двох типів груп — уретанових та сечовинних, максимальна швидкість втрати маси досягається при 320  $^{\circ}\text{C}$ , втрата маси на даній стадії становить близько 90 %. Деструкція вуглецевого скелета починається при зростанні температури вище 415  $^{\circ}\text{C}$ , максимальна швидкість процесу досягається при температурі 470  $^{\circ}\text{C}$ . При цьому, як і очікувалось, ПУС у процесі термоокислювальної деструкції згорає повністю, коксовий залишок дорівнює нулю.

Термограми синтезованих ОНК можна умовно поділити на чотири ділянки втрати маси, межі яких знаходяться в інтервалах температур (усереднено) 50–150, 180–385, 320–480, 415–585  $^{\circ}\text{C}$ . Перша з них відповідає втраті вільної води, при цьому втрати маси на цій стадії зростають від 1 до 5 % мас. зі збільшенням вмісту неорганічної складової ОНК. В області основної стадії

деструкції (180–385 °С) втрата маси уповільнюється, до того ж, відбувається розширення температурного інтервалу, порівняно з індивідуальною ПУС, у середньому на 20–30 °С, що можна пояснити впливом неорганічної складової, а саме витрачанням частини теплової енергії, що вводиться до системи, на видалення води з доменів кремнійкисневого каркасу. Крім того, на відміну від індивідуальної ПУС, на кривих ДТГ (не наводяться) досліджених ОНК спостерігається виділення деструкції уретанових груп в окрему стадію, спочатку у вигляді плеча, яке при зростанні вмісту силікату в ОНК

зсувається у бік нижчих температур і поступово відділяється у вигляді окремого піка. Так, для ОНК з вмістом МДІ у вихідній реакційній суміші 10 і 50 % мас. максимум швидкості деструкції уретанових груп зсувається у бік нижчих температур від 265 до 215 °С. При цьому температурний максимум, що відповідає процесу деструкції сечовинних груп, для всіх ОНК знижується, порівняно з ПУС, і становить близько 305 °С. Втрати маси ОНК на основній стадії деструкції закономірно зменшуються зі зменшенням вмісту органічної складової в композиті і складають близько 65 % мас. для ОНК з вмістом органічної складової у вихідній реакційній суміші 50 % мас.

Основна відмінність температурної залежності втрати маси ПУС і ОНК спостерігається в області високих температур. Як видно з представлених даних (табл. 1), вже для ОНК з мінімальним вмістом СН (10 % мас. у вихідній реакційній суміші) спостерігається поява додаткової стадії втрати маси з максимумом при 400 °С, положення якого зсувається у бік вищих температур при збільшенні вмісту неорганічного компонента. Поява додаткової високотемпературної стадії деструкції ОНК може бути пов'язана, скоріше за все, з видаленням води, яка залишається в структурі ОНК при її формуванні. Відомо, що при взаємодії СН з МДІ має місце низка паралельних конкуруючих реакцій [3], які сприяють конденсації СН, при цьому утворюю-

Т а б л и ц я 2

**Характеристики основного релаксаційного переходу склування ПУС та ОНК з різним вмістом СН**

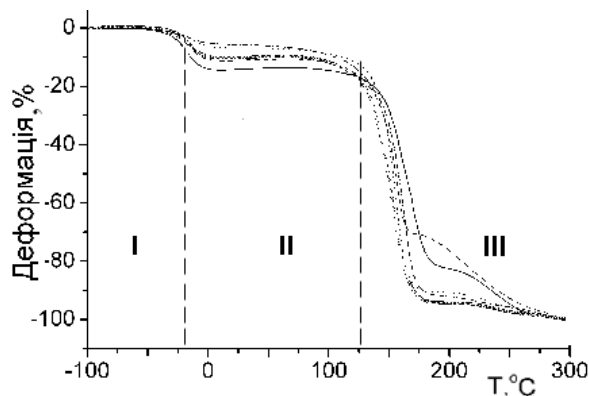
Вміст СН, % мас.		Диференціальна сканувальна калориметрія			Термомеханічний аналіз		
Реакційна суміш	Компонент	$T_c^{ДСК}$ , °С	$\Delta T$ , °С	$\Delta C_p$ , Дж/(г·°С)	$T_c^{ТМА}$ , °С	$\epsilon$ (25 °С), %	$T_p$ , °С
0	0	-28	18	0.4626	-34	14	143
10	5.2	-38	11	0.4279	-31	11	135
20	11.1	-35	11	0.3580	-29	10	128
30	17.6	-35	12	0.3415	-32	7	140
40	25.0	-35	12	0.3241	-37	6	141
50	33.33	-17	12	0.2829	—	—	—

ться силікатні структури [17] сферичної або овоїдальної форми через агрегацію елементарних первинних силікатних часточок [18, 19]. При утворенні таких структур у присутності води її молекули втягуються в середину кремнійкисневої структури і утримуються там досить міцно за рахунок водневих зв'язків з групами SiOH. Як показано методами ІЧ-спектроскопії та диференційного термічного аналізу, така структурована вода видалається за температури близько 400 °С [18]. Кількість її тісно пов'язана з умовами конденсації СН і характеристиками вихідного СН (силікатний та водневий модулі).

Для індивідуального конденсованого силікату натрію (отриманий шляхом сушки рідкого СН при кімнатній температурі) характерною є лише одна стадія втрати маси, що відповідає виділенню води і знаходиться в області температур 50–150 °С. Ці дані дозволили розрахувати теоретичні значення коксового залишку для досліджуваних ОНК, які наведені в табл. 1. Як видно з таблиці, експериментальні значення коксового залишку збігаються (в межах похибки) з теоретично розрахованими, що свідчить про відсутність деструктивних процесів неорганічної складової ОНК.

Теплофізичні властивості ПУС та ОНК досліджували за допомогою методу диференційної сканувальної калориметрії. За результатами аналізу були визначені характеристики основного релаксаційного переходу склування, які предста-

влені в табл. 2. З наведених даних випливає, що для всіх досліджених ОНК характерним є зсув температури склування ПУС від  $-28^{\circ}\text{C}$  у бік нижчих температур на  $7\text{--}10^{\circ}\text{C}$ , що також супроводжується звуженням температурного інтервалу релаксаційного переходу. Температура склування, а також ширина переходу практично не залежить від співвідношення компонентів в ОНК. Таку залежність температури склування від складу композиції можна пояснити посиленням сегрегації макроланцюгів ПУС у присутності неорганічної складової ОНК. При цьому жорсткі блоки ПУС концентруються навколо дисперсних включень конденсованого силікату з утворенням граничного прошарку між органічним та неорганічним компонентами [20], а в об'ємі полімерної матриці залишаються гнучкі фрагменти макроланцюгів ПУС (залишки олігопропіленгліколю), релаксація яких не залежить від вмісту неорганічного компонента. Зниження величини  $\Delta C_p$  зі зменшенням вмісту органічної складової в ОНК пов'язано зі зменшенням загальної частки гнучких полімерних ланцюгів, здатних до релаксації в об'ємі ОНК та збільшенні внеску неорганічної складової ОНК.



Термомеханічні криві ПУС та ОНК, синтезованих з різним співвідношенням МДІ:СН: (—) — 100:0, (---) — 90:10, (-o-o-) — 80:20, (.....) — 60:40, (-.-.-) — 50:50.

Температурні залежності деформації зразків ПУС та ОНК, отримані за допомогою метода ТМА, представлені на рисунку. Параметри температурних переходів підсумовані в табл. 2.

Одержані термомеханічні криві індивідуальної ПУС та ОНК є типовими для аморфних полімерів, на них можна виділити три ділянки, що відповідають різним станам досліджуваних

систем [21]. У склоподібному стані (область I) деформація зразків практично дорівнює нулю. При зростанні температури в системах поступово починає "розморожуватися" рухливість сегментів ПУС і деформація збільшується до рівня, що відповідає високоеластичному стану (область II). При цьому деформація зразка закономірно знижується при зменшенні вмісту органічної складової в ОНК. Як видно з табл. 2, температура склування, визначена за даними ТМА, не має чіткої залежності від вмісту неорганічної фази. При вмісті розчинного силікату натрію у вихідній реакційній суміші на рівні 10–40 % мас. спостерігається зростання температури склування на  $2\text{--}5^{\circ}\text{C}$ , порівняно з індивідуальною ПУС. При збільшенні вмісту неорганічного компонента до 50 % мас. температура склування знижується на  $3^{\circ}\text{C}$  порівняно з індивідуальною ПУС.

В області високоеластичності (рисунок, область II) деформація ОНК не залежить від температури і залишається практично незмінною до температур  $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$  (залежно від складу композиту), що відображається на термомеханічних кривих всіх досліджених зразків появою так званого плато високоеластичності. Вище вказаного температурного інтервалу в системах розвиваються незворотні деформації, penetрація досягає граничного значення — 100 %, що є характерним для лінійних аморфних полімерів при переході до в'язкоплинного стану. Залежність температури плинності від вмісту неорганічного компонента є нелінійною. При низькому вмісті неорганічного компонента (10–20 % мас.)  $T_p$  є нижчою, порівняно з відповідним показником для ПУС. При збільшенні вмісту силікату в системі температура плинності зростає практично до рівня  $T_p$  ПУС. При аналізі отриманих даних ТМА слід пам'ятати, що в полімерній (органічній) складовій досліджуваних ОНК через побічні реакції можливе виникнення хімічних зшивок між макроланцюгами, внаслідок чого системи втрачають здатність до плавлення у звичайних умовах (за відсутності механічного впливу). Отже, можна припустити, що деформація ОНК в області температур вище  $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$  пов'язана з явищем так званої хімічної течії [21], внаслідок руйнування і рекомбінації хімічних зв'язків в матриці під дією навантаження. Слід зазначити, що для коректної інтерпретації результатів тер-

момеханічного аналізу наявних експериментальних даних недостатньо, тому явище плинності в таких системах потребує додаткового дослідження.

Т а б л и ц я 3

**Значення показників міцності та відносного подовження при розтязі зразків для ОНК різного складу**

Вміст СН, % мас.		Міцність, МПа	Відносна деформація, %
Реакційна суміш	Композит		
0	9.0	8.5	350
10	5.2	7.4	400
20	11.1	6.2	425
30	17.6	6.4	545
40	25.0	6.2	525
50	33.3	4.2	425

У табл. 3 представлено результати фізико-механічних випробувань зразків синтезованих ОНК. Аналіз отриманих даних показує, що міцність зразків при розтязі зменшується при збільшенні кількості СН, а відносне видовження при розтязі в зразках ОНК зростає і найбільші значення (близько 520–540 %) отримані для композитів з вмістом неорганічної складової 30 і 40 % мас.

Високі значення деформативності синтезованих ОНК можна пояснити сегрегацією макромолекул ПУС у присутності неорганічного компонента, як вже зазначалося вище, при аналізі даних ДСК. Внаслідок сегрегації об'єм полімерної матриці складається переважно з гнучколанцюгових фрагментів ПУС, що забезпечує високі значення видовження при розтязі таких систем. При цьому вплив дисперсної фази, яка складається з включень неорганічного компонента, вкритого оболонкою з жорстких блоків ПУС, на механічні властивості ОНК мінімальний через відсутність суцільності масово-фрактальних агрегатів армуючого неорганічного матеріалу [19].

Таким чином, результати термічних і теплофізичних досліджень органо-неорганічних композитів, синтезованих з макродізоціанату і розчинного силікату натрію, свідчать, що особливості формування структури таких систем мають

визначальний вплив на експлуатаційні характеристики отриманих матеріалів і забезпечують, зокрема, можливість отримання ОНК з високими показниками деформативності у порівнянні з індивідуальною полімерною складовою.

Автори висловлюють подяку Центру колективного користування науковими приладами (ЦККП) НАН України за допомогу в дослідженні органо-неорганічних композитів методами диференційної сканувальної калориметрії та термомеханічного аналізу.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовані органо-неорганічні композити (ОНК) із ізоціанатного олигомера (макродізоціаната) і водного розчину силіката натрію. Изучено влияние соотношения органической и неорганической составляющих на термические, теплофизические и механические свойства полученных ОНК.

**Ключевые слова:** органо-неорганічні композити, теплофізичні властивості.

**SUMMARY.** Organic-inorganic composites (OIC) based on soft-chain isocyanate oligomer and water-soluble sodium silicate were synthesized. Effect of the organic to inorganic components ratio on thermal and mechanical properties of the obtained OIC was investigated.

**Keywords:** organic-inorganic composites, thermal properties.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications* / Ed. G.Kickelbick. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
2. Sugimoto H., Nakanishi E., Yamauchi K. et al. // *Polymer Bull.* -2004. -**52**. -P. 209–218.
3. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -1995. -**37**, №7. -С. 1125–1129.
4. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Там же. Сер. А. -1996. -**38**, № 5. -С. 786–791.
5. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // *Комп. полимер. материалы.* -1999. -**21**, № 1. - С. 3–12.
6. Ищенко С.С., Павлов В.И., Федорченко Е.И., Лебедев Е.В. // Там же. -2000. -**22**, № 1. -С. 3–8.
7. Erdelyi S., Karger-Kocsis J., Nagy G. // *J. Macromol. Sci., Pt B: Physics.* -2007. -**46**. -P. 21–31.
8. Czel G., Czigany T. // *Macromol. Symp.* -2006. -**239**. -P. 232–244.
9. Karger-Kocsis J., Erdelyi S., Nagy G. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2007. -**103**. -P. 853–859.

10. Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 5–6. -С. 57–61.
11. Будзінська В.Л., Лебедев Є.В. // Полімер. журн. -2013. -**35**, № 3. -С. 298–303.
12. Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С. та ін. // Там же. -2006. -**28**, № 1. -С. 11–16.
13. Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3–4. -С. 62–66.
14. Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Полімер. журн. -2009. -**31**, № 3. -С. 265–269.
15. Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедев Є.В., Мамуня Є.П. // Там же. -2009. -**31**, № 4. -С. 367–371.
16. Іщенко С.С., Будзінська В.Л., Лебедев Є.В., Головань С.В. // Там же. -2011. -**33**, № 3. -С. 228–233.
17. Іщенко С.С., Будзінська В.Л., Лебедев Є.В., Денисенко В.Д. // Композиционные материалы в промышленности. Материалы 31-й ежегод. междунаро. конф., 6–10 июня 2011 г., Ялта, Крым. -2011. -С. 109–111.
18. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1.
19. Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С. та ін. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 3. -С. 89–94.
20. Придатко А.Б., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Фізика конденсованих високомолекуляр. систем. -1998. -Вип. 4. -С. 31–33.
21. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. -М.: Наука, 1979.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшла 04.06.2015