

УДК 541.64:546.31

## Про деякі особливості формування органо-неорганічних систем, які містять кремній

Л.А. Горбач

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

Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням досліджено особливості структуроутворення неорганічної складової в процесі формування органо-неорганічних (ОН) систем, отриманих при взаємодії макродіізоціанату (МДІ) на основі 2,4-толуїлендіізоціанату та олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 з водним розчином силікату натрію. Використовуючи отримані дані при розділенні за методом Гауса характеристичних смуг поглинання в області 850–1200  $\text{cm}^{-1}$  ОН систем показано, що в структурі вихідної неорганічної складової, рідкому склі (РС), наявна велика кількість як мономерних іонів  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $Q^0$ ), так і зв'язаних між собою кисневими містками тетраедрів  $Q^1$ – $Q^4$ . При формуванні ОН систем різного складу прості структурні утворення  $Q^0$  та  $Q^1$  з одним кисневим містком між кремнійвмісними тетраедрами, за рахунок реакції поліконденсації, утворюють більш складні структури. Водночас зростає внесок об'ємних структур  $Q^3$  та  $Q^4$  – тривимірних  $\text{SiO}_4$  – тетраедрів, зв'язаних між собою трьома та чотирма кисневими містками, що може слугувати індикатором утворення неорганічної сітки.

### Ключові слова:

### Вступ.

Останніми десятиліттями наукові уявлення та знання прикладного характеру про водні силікатні системи значно розширилися [1–5]. Завдяки сучасним методам дослідження можна визначати на якісному й кількісному рівні аніонний склад силікатних розчинів, що дає змогу прогнозувати структуру та властивості отримуваних з нього продуктів або отримувати продукти з наперед заданими властивостями [6–9].

При формуванні органо-неорганічних (ОН) систем із застосуванням водного розчину силікату натрію, необхідно враховувати реакційну здатність ізоціанатів [10, 11] і підвищену схильність рідких стекел до полі-

конденсації [12]. Відомо [4, 12], що Si в сполуках з киснем має координацію 4, основним структурним блоком цих сполук є кремнієвокисневий тетраедр  $\text{SiO}_4$ , який за типом зв'язаності атома Si в іонах, зазвичай, представляють у вигляді  $Q^n$  [4, 8, 9, 12–14]. Атом Si позиціонується як центральний атом тетраедра «Q» зі ступенем «n», що вказує на кількість кисневих містків між тетраедрами. Для сполук кремнію n варіюється

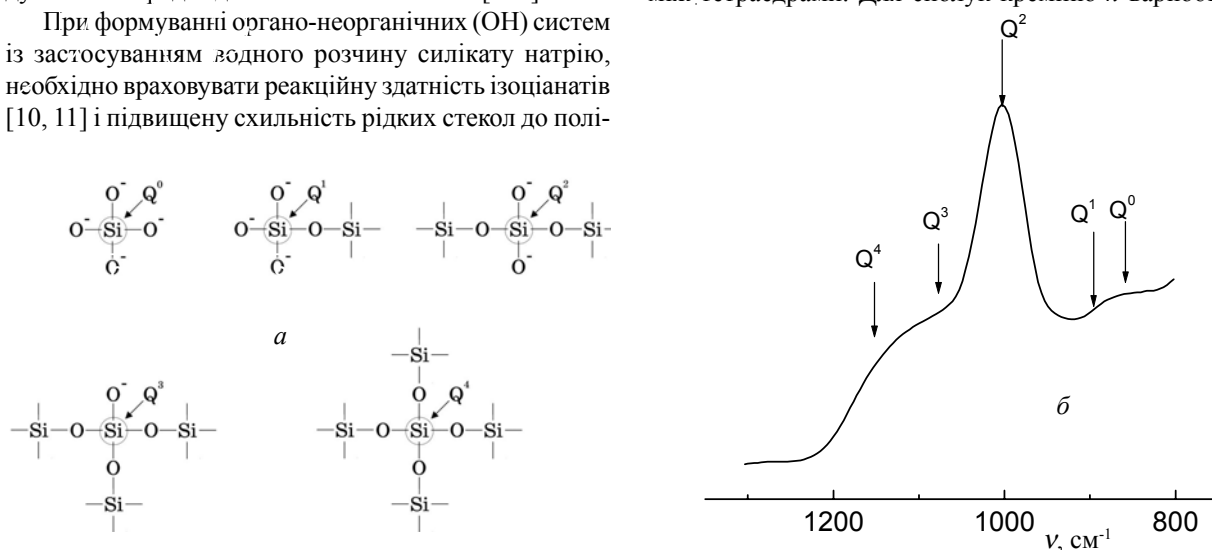


Рис. 1. Типи зв'язаності тетраедра  $\text{SiO}_4$  – основного будівельного блока рідкого скла (а) та відповідні області характеристичних коливань Si–O–Si зв'язків різних типів зв'язаності на широкій смузі інтервалу 1300–900  $\text{cm}^{-1}$  ІЧ-спектра вихідного лужного розчину силікату Na (б) [6–9]

від 0 до 4. Тобто,  $Q^0$  відповідає мономерному іону  $Si-O_4^{4-}$ ,  $Q^1$  – входить до складу димеру або являє собою кінцевий ланцюг більш складних структур,  $Q^2$  – середина групи ланцюга або циклу,  $Q^3$  – місце розгалуження ланцюга при утворенні циклічних тривимірних структур і  $Q^4$  – тривимірні об'єднані групи (рис. 1а). Такі структури відображаються на ІЧ- спектрах в області 950–1200  $cm^{-1}$  (рис. 1б) [3, 4, 6–9].

Отже, хоча роботи зі створення ОН систем із застосуванням силікатних розчинів проводять давно [1, 2, 5, 15–17], проте особливості їх формування, зокрема структурні зміни, що відбуваються при затвердненні індивідуальних вихідних компонентів і після їх суміщення, вивчено недостатньо.

Тому, метою роботи було дослідити особливості структуроутворення неорганічної складової в процесі формування ОН систем, отриманих при взаємодії макродіізоціанату (МДІ) на основі 2,4-толуїлендіізоціанату та олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 з водним розчином силікату Na.

#### Експериментальна частина.

Вибір вихідних компонентів модельних ОН систем, (органічна складова – МДІ, неорганічна складова – водний розчин силікату Na) проводили, спираючись на літературні дані та попередній досвід [18, 19].

Дослідження проводили за допомогою методу ІЧ-спектроскопії.

#### Матеріали.

Всі органічні компоненти системи, які в подальшому використовували для синтезу, було придбано у Sigma-Aldrich (Алсі, Київ).

Уретановий форполімер отримували на основі МДІ (вміст NCO 6,2 %) – продукту взаємодії олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 і 2,4-толуїлендіізоціанату.

Вихідний водний розчин РС відповідав структурній формулі  $mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ , мав силікатний

модуль  $n/m=2,94$  відповідно до ДОСТу 13079, вміст вільної води становив 52 % та рН 11,37.

#### Отримання ОН систем.

Органічну діізоціанатну складову ОН системи – МДІ, отримували на основі олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 (поліфурит, ПФ) і 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) за співвідношення 1:2 (екв.). Підготовлену суміш органічної та неорганічної (РС) складової, після перемішування протягом 5 хв., заливали у форму, яка складалась із двох скляних пластин, заздалегідь оброблених антиадгезивом. Композиції отримували із застосуванням каталізатора – дибутилділаурату олова (ДБДЛО). Термічну обробку проводили за температури 80 °С впродовж 5 год. після 12 год. витримки за кімнатної температури. Отримано серію плівок завтовшки 400–600 мкм, зі складом вихідних сумішей МДІ:РС, рівним 95:5; 90:10; 80:20; 70:30 і 50:50 % мас. відповідно.

#### ФПІЧ-спектроскопія.

Будову вихідних та кінцевих продуктів вивчали за допомогою методу ФПІЧ-спектроскопії – інфрачервоного спектрофотометра з Фур'є перетворенням «Tensor 37» (Bruker) із застосуванням техніки ППВВ. Спектри отримували за кімнатної температури (20 °С) в області 600–4000  $cm^{-1}$ .

#### Результати дослідження та їх обговорення.

Для перевірки припущення про можливе утворення неорганічної сітки, були проведені дослідження за допомогою ФПІЧ-спектроскопії. При аналізі спектрів враховували, що характеристичні смуги, за якими проводили ідентифікацію неорганічних силікатних сіток розташовані в області 950–1200  $cm^{-1}$  [3, 4, 6–9, 13, 14].

На рис. 2 наведено ІЧ-спектри вихідної неорганічної складової ОН системи в рідкому (спектр 1) і затвердненому стані (спектр 2). Видно, що обидва спектри умовно можна поділити на дві частини з діапазонами 500–1400  $cm^{-1}$ , що пов'язують з основною групою

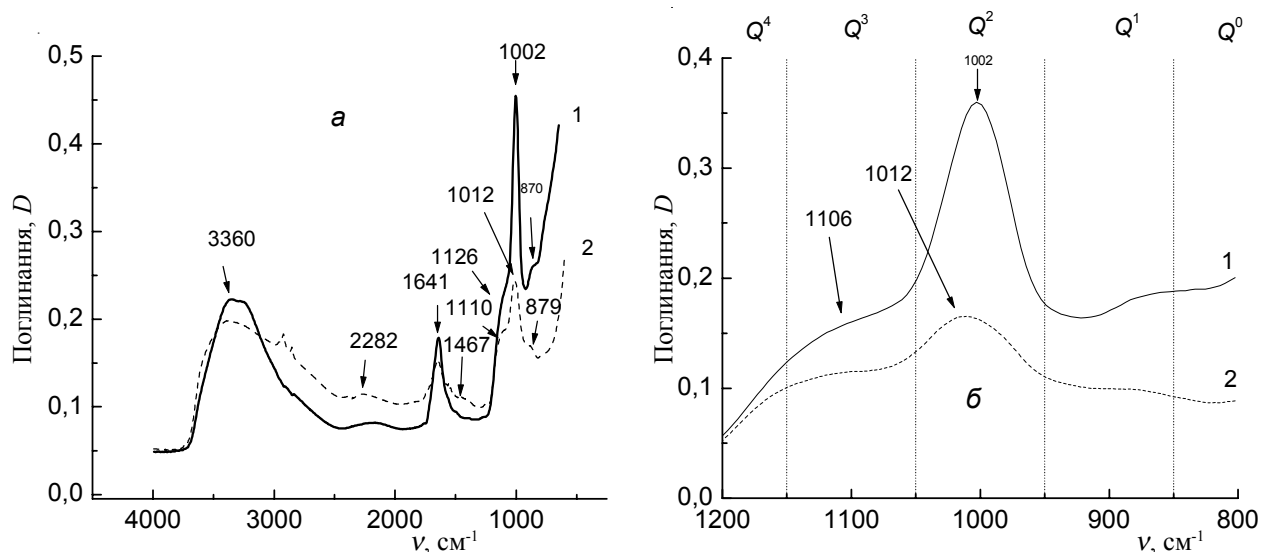


Рис. 2. ІЧ-спектри неорганічної складової ОН системи в рідкому (1) і затвердненому стані (2)

коливань силікатних сіток із різним розташуванням зв'язків, і 1400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , що відносять до вібрацій за рахунок вільної води, гідроксильних і SiOH-груп [3, 6–9, 13, 14, 20, 21]. В області 500–1400  $\text{cm}^{-1}$  на спектрі  $I$  можна спостерігати інтенсивний пік за 1002  $\text{cm}^{-1}$ , розташований посередині смуги 1066–934  $\text{cm}^{-1}$  з двома плечима: за 1126 і 870  $\text{cm}^{-1}$  відповідно. Пік 1002  $\text{cm}^{-1}$  відповідає асиметричним валентним коливанням Si–O–Si в структурах  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$  та частково недисоційованим  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ , що утворюють суміш структур  $Q^1$  та  $Q^2$  [6–9, 13, 14, 20]. Зсув основного піка в область високих коливань до 1012  $\text{cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням Si–O, в структурах  $Q^3$  [6, 8, 9, 13, 14]. Плечі на спектрах за 870 і 879  $\text{cm}^{-1}$  відносять до коливань мономерів на основі O–Si–O, пов'язують з наявністю структур  $Q^1$ , які можуть входити до складу димера, або кінцевого ланцюга більш складних структур [8, 9].

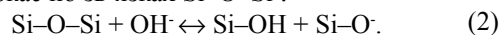
На підставі аналізу ІЧ-спектрів у діапазоні 500–1400  $\text{cm}^{-1}$  показано, що водний розчин силікату Na у незатвердненому стані складається із суміші мономерних іонів  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $Q^0$ ), аніонних структурних утворень  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$  ( $Q^1$ ) і частково недисоційованих  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  ( $Q^2$ ), тоді як в кінцевому продукті після затверднення за кімнатної температури зростає наявність більш складних структур  $Q^3$  і  $Q^4$ , що засвідчує утворення тривимірної неорганічної сітки [6–9, 12].

Для області 1400–4000  $\text{cm}^{-1}$  обох спектрів характерна широка смуга поглинання з піком за 3360  $\text{cm}^{-1}$ , інтенсивним піком за 1641  $\text{cm}^{-1}$  і невеликим плечем в області 2282  $\text{cm}^{-1}$ . За літературними даними в цьому діапазоні існує три смуги 3750, 3660 і 3520  $\text{cm}^{-1}$ , суперпозиція яких дає одну широку смугу, яку відносять до валентних коливань вільних і зв'язаних OH-груп [3, 6–9, 20]. Пік за 1641  $\text{cm}^{-1}$  належить асоційованим молекулам води в мономолекулярній або димерній формі [3, 20, 21].

У своїх роботах Айлер [12] показав, що на полімерний стан силікатної сітки дуже впливає лужність розчину (рН), тому що у водній силікатній системі наявний зв'язок Si–O–Na, що здатний дисоціювати та гідролізуватись:



Гідроліз зв'язків у поверхневих шарах твердої фази сприяє накопиченню в розчині гідроксид-іонів, які дифундують до поверхні та руйнують кремнієвокисневий каркас по зв'язках Si–O–Si:



Зв'язування гідроксид-іонів (рівняння 2) веде до утворення силоксанових зв'язків і зростання частки полімерних структур. У водних розчинах поліконденсація силікатних іонів сприяє формуванню частинок  $\text{SiO}_2$  нанодисперсних розмірів; у кислому середовищі первинно сформовані частинки об'єднуються в роз-

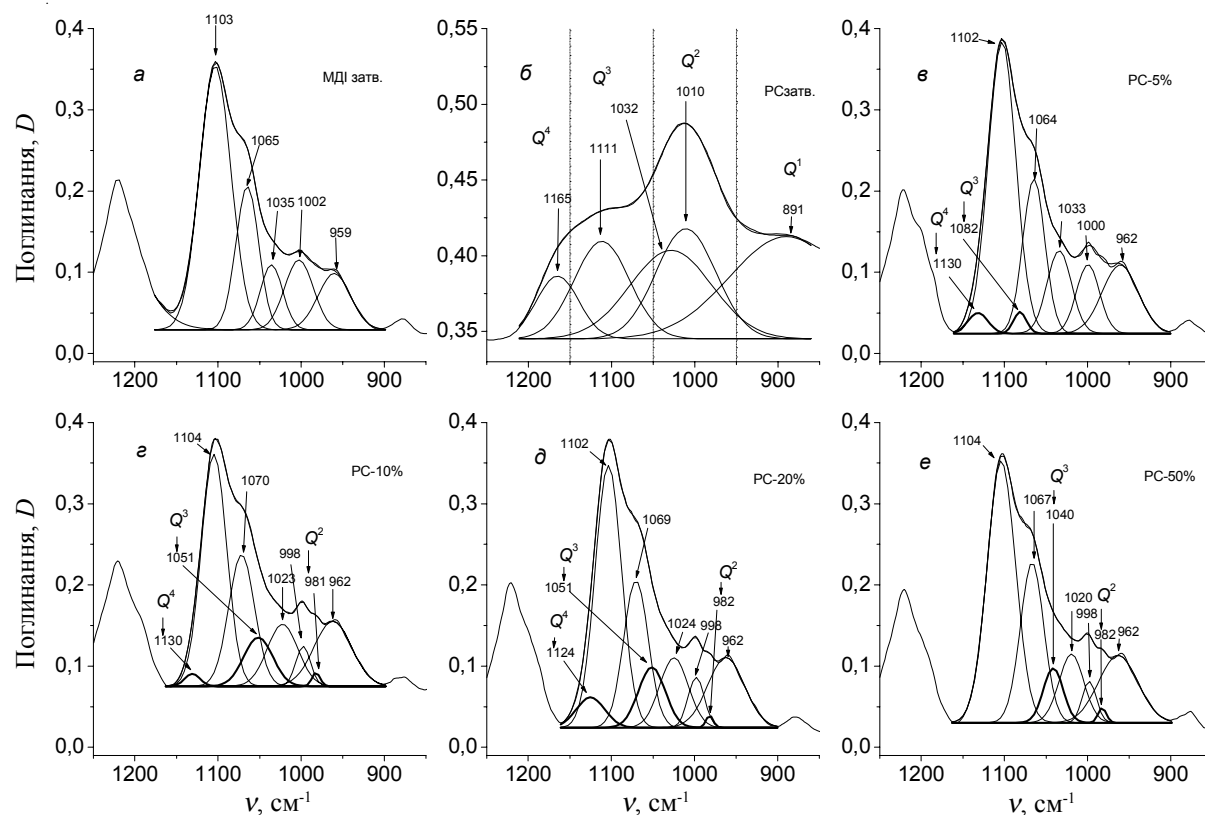


Рис. 3. Розподіл різних типів зв'язаності  $Q^1$ – $Q^4$  для області ІЧ-спектра 1200–900  $\text{cm}^{-1}$  після розкладання за методом Гауса для вихідних органічної (а) та неорганічної складових (б) у затвердненому стані та OH систем, що містять 5, 10, 20 і 50 % мас. PC (г–е) відповідно

галужені ланцюжки, які утворюють сітку гелю, що пронизує водну фазу по всьому об'єму. В слабкому лужному середовищі частинки  $\text{SiO}_2$  об'єднуються між собою в агрегати, утворюючи пухкі осади [12].

За Айлером [12], особливість полімеризації неорганічної фази полягає в тому, що вже при невеликому ступені полімерності іони утворюють циклічні форми, які зшиваються в паралельних площинах у щільні тривимірні структури з мінімальною кількістю гідрофільних силанольних ( $\text{Si-OH}$ ) груп. Далі, залежно від умов, процес полімеризації може розвиватися двома різними шляхами (які, втім, можуть відбуватися і одночасно): один із шляхів полягає в об'єднанні частинок у тривимірні сітки гелю, а другий – полягає в поступовому збільшенні розмірів окремих частинок без їх об'єднання (виращування частинок).

Із цього випливає, що для отримання неорганічної сітки необхідно було зсунути рівновагу в реакції (2), щоб зменшити кількість гідроксид-аніонів у розчині. Застосована нами органічна складова (МДІ) виконала подвійну функцію: з одного боку, дала змогу зв'язати гідроксид-аніони, що сприяло утворенню неорганічної сітки, збільшенню кількості силоксанових зв'язків  $\text{Si-O-Si}$ , а з другого – паралельно сформувала тривимірну органічну сітку [22, 23].

Ідентифікацію неорганічних силікатних сіток проводили в діапазоні  $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , в якому на смуги, що відповідають коливанням простих ефірних груп МДІ, накладаються смуги коливань сполук кремнію [3, 9, 20, 21, 23]. Ці смуги зі складним контуром з прихованими максимумами у вигляді плечей, що накладаються та перекриваються, розділяли за методом Гауса, як показано на (рис. 3).

Так, на рис. 3 наведено ІЧ-спектри (діапазон  $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ) для вихідних складових ОН системи (МДІ і РС затверднених) та ОН систем, в яких вміст РС становить 5, 10, 20 і 50 % мас. відповідно. Для органічної складової МДІ затвердненого виявлено п'ять піків за  $1103, 1065, 1035, 1002$  та  $959\text{ см}^{-1}$  відповідно, розташування яких при формуванні ОН систем зали-

шається майже без змін. Для неорганічної складової РС затвердненої виявлено також п'ять піків за  $1165, 1111, 1032, 1010$  і  $891\text{ см}^{-1}$ . Для наочності та спрощення ідентифікації силікатних структур вихідної неорганічної складової за типом зв'язаності атома Si в іонах ( $Q^1\text{--}Q^4$ ), на спектрах нанесено вертикальні лінії та відмічено приблизні області їх розташування [6–9]. Видно, що при формуванні ОН систем відбуваються структурні перетворення неорганічної складової. Так, за мінімальної (5 %) концентрації РС у системі наявні структури  $Q^3$  та  $Q^4$  з піками після розкладання за  $1082$  та  $1130\text{ см}^{-1}$  відповідно. При збільшенні вмісту РС – неорганічної складової в ОН системах до 10 та 20 % відповідно, з'являється невелика кількість структур  $Q^2$ , що свідчить про розрив деякої кількості силоксанових зв'язків  $\text{Si-O-Si}$  та перетворення складних неорганічних структур на більш прості [6]. За максимальної (50 %) кількості РС у системі, залишаються тільки структури  $Q^2$  та  $Q^3$  – циклічні тривимірні структури [6].

Отже, в процесі формування ОН систем при взаємодії МДІ на основі 2,4-толуїлендіізоціанату та олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 з водним розчином силікату Na за рахунок реакції поліконденсації відбуваються перетворення більш простих Si структур, мономерних іонів, незв'язаних між собою  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $Q^0$ ) або зв'язаних між собою кремнійвмісних тетраедрів одним кисневим містком  $Q^1$  на більш складні циклічні тривимірні структури. Про утворення більш складних кремнійвмісних структур свідчить зникнення на ІЧ-спектрі характерних смуг для простих мономерних іонів  $Q^0$  та  $Q^1$  та посилення смуг, що характеризують структури  $Q^3$  та  $Q^4$ , що відносять до об'ємно-структурних тривимірних тетраедрів  $\text{SiO}_4$ , зв'язаних між собою трьома та чотирма кисневими містками, наявність яких слугує індикатором утворення тривимірної неорганічної сітки. Ця сітка може мати вигляд прозорих комірчасто-сітчастих формувань [22], різної щільності та топології, залежно від вмісту РС в ОН системі.

## Література

1. Kickelbick G. // Prog. Polym. Sci. - 2003. - **28**. - P. 83-114
2. Sanchez C., Julian B., Bellevile P., Popall M. // J. Mater. Chem., - 2005. - **15**. - P. 3559-3592
3. Efimov A.M., Pogareva V.G. // J. of Non-Crystalline Solids. - 2000. - P. 189-198
4. Colloidal Silica Fundamental and Applications/ Edited by Horacio E. Bergna, Willian O. Roberts. - Published in 2006 by CRC Press Taylor & Francis Group.
5. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. - 1996. - **38**, № 5. - С. 786-791.
6. Bobrowsky A., Stypula B., Hutera B., Kmita A, Drozynsky D., Starowicz M. // Metalurgija. - 2012. - **51**, 4. - P. 477-480.
7. Aguiar H., Serra J., Gonzalez P., Leyn B. // J. of Non-Crystalline Solids. - 2009. - **355**. - P. 475-480.
8. Tognonvi M., Soro J., Rossignol S. // J. of Non-Crystalline Solids. - 2012. - **358**. - P. 81-87.
9. MacDonald S.A., Schardt C.R., Masiello D.J., Simmons J.H. // J. of Non-Crystalline Solids. - 2000. - **275**. - P. 72-82.
10. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. - М.: Химия, 1968. - 470 с.
11. Нізельський Ю.М., Мніх Н.В., Козак Н.В. // Наук. записки. Нац. ун-т «Києво-Могилянська академія». - 2003. - **21**, № ?. - С. 32-45
12. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч.1. - М.: Мир, 1982. - 416 с.

13. *Merzbacher C.I., White W.B.* // J. of Non-Crystalline Solids.- 1991.- **130**. – P. 18-34.
14. *Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A.* // J. of Non-Crystalline Solids.- 1983.- **58**. - P. 323-352.
15. *Лебедев Є.В., Іщенко С.С., Будзінська В.Л.* // Полімер. журн. – 2005. – **27**, № 1. – С. 51-54.
16. *Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедев Є.В., Мамуня Є.П.* / Полімер. журн. – 2009. – **31**, № 4. – С. 367-371.
17. *Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С., Несін С.Д., Будзінська В.Л.* // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 11-16.
18. *Сергеева Л.М., Горбач Л.А.* // Успехи химии. – 1996. – **65**, № 4. – С. 367–376.
19. *Сергеева Л.М., Горбач Л.А., Бровко О.О., Земляк Є.М.* // Доп. НАН України. – 1998. – № 1. – С. 179–182.
20. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. - Л.: Наука, 1968. – 348 с.
21. *Преч С, Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных.- М.: Мир, БИНОМ. – 2006. – 436 с.
22. *Бровко О.О., Горбач Л.А., Луцик О.Д., Сергеева Л.М., Лебедев Є.В.* // Доп. НАН України. – 2013. – № 3. – С. 112–117.
23. *Семенович Г.М., Храмова Т.С.* Справочник по физической химии полимеров. Т3. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров. – Киев: Наук. думка, 1985. – 589 с.

Надійшла до редакції 22 квітня 2013 р.

## О некоторых особенностях формирования органо-неорганических систем, содержащих кремний

Л.А. Горбач

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

*Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием исследованы особенности структурообразования неорганической составляющей в процессе формирования органо-неорганических (ОН) систем, полученных при взаимодействии макродиизоцианата (МДИ) на основе 2,4-толуилendiизоцианата и олигоокситетраметиленгликоля ММ1000 и водным раствором силиката Na. Используя полученные данные при разделении по методу Гаусса характеристических полос поглощения в области 850-1200 см<sup>-1</sup> ОН систем, показано, что в структуре исходной неорганической составляющей, жидком стекле, присутствует большое количество как мономерных ионов SiO<sub>4</sub><sup>+</sup> (Q<sup>0</sup>), так и связанных между собой кислородными мостиками тетраэдров Q<sup>1</sup>-Q<sup>4</sup>. При формировании ОН систем различного состава простые структурные образования Q<sup>0</sup> и Q<sup>1</sup> с одним кислородным мостиком между кремнийсодержащими тетраэдрами, в результате реакции поликонденсации образуют более сложные структуры. Возрастает также доля объемных структур Q<sup>3</sup> и Q<sup>4</sup>-трехмерных SiO<sub>4</sub>-тетраэдров, связанных между собой тремя и четырьмя кислородными мостиками, что может служить индикатором образования неорганической сетки.*

**Ключевые слова:**

### Some peculiarities of the organic-inorganic systems containing silicon

L.A. Gorbach

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

*By using FTIR-spectroscopy the structuring of inorganic component during formation of organic-inorganic (OI) systems synthesized from toluylene diisocyanate (TDI), polytetramethylene ether glycol M<sub>w</sub> = 1000, and aqueous Na silicate was studied. Data obtained by means Gauss's spectral-line splitting of characteristic bands 850–1200 cm<sup>-1</sup> of OI system showed that structure of the initial inorganic component contained a large number both monomer ions SiO<sub>4</sub><sup>+</sup> (Q<sup>0</sup>) and Q<sup>1</sup>-Q<sup>4</sup> tetrahedrons interconnected with oxygen bridges. In forming the OI of different composition the simple Q<sup>0</sup> and Q<sup>1</sup> structure with one oxygen bridge between the silicon-containing tetrahedrons were shown to form more complex structure due to polycondensation reaction. In the same time the content of three-dimensional structures Q<sup>3</sup> and Q<sup>4</sup> – SiO<sub>4</sub>-tetrahedral interconnected with three and four oxygen bridges was increased. It is indicator of the three-dimensional inorganic network formation.*

**Key words:**