

УДК 541.64:546.31

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ИЗОЦИАНАТОВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1996 г. С. С. Ищенко, А. Б. Придатко, Т. И. Новикова, Е. В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 29.03.95 г.

Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты отверждения органосиликатных смесей, содержащих силикаты лития, натрия, калия и изоцианаты. Показано, что общий ход процесса, а также соотношение между продуктами реакций находятся в тесной связи с природой и составом силиката: больший размер щелочного катиона способствует ускорению процесса, увеличению выхода изоцианурата и кремнийсодержащих уретаноподобных структур. Предложен механизм стабилизации обратной эмульсии за счет силикатных цепей, а также образованных в ходе процесса амфи菲尔ных соединений.

Использование водных растворов силикатов щелочных металлов в сочетании с органическими полимерами позволяет получать композиционные материалы с высокими физико-механическими показателями, которые обусловлены как химическими взаимодействиями органических полимеров, так и микроармированием их макромолекулами силикатной матрицы [1, 2].

Весьма перспективным представляется способ получения таких систем путем совмещения растворов силикатов с реакционноспособными мономерами и олигомерами. Составы, полученные на основе натриевого жидкого стекла и изоцианатов могут быть классифицированы как полимерсиликатные, представляющие собой продукты со взаимопроникающими химически связанными матрицами (органической и неорганической) [3–5]. При исследовании взаимодействий изоцианатов с силикатами натрия и тетрабутиламмония было показано, что совместное их отверждение сопровождается взаимосвязанными процессами сложной морфологии, общий ход и результат которых зависят как от природы катиона, так и от строения исходного силикатного аниона.

Цель настоящего исследования – изучение физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии водных растворов силикатов различных щелочных металлов с реакционноспособными мономерами и выявление влияния на эти процессы природы силиката.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили водные растворы силикатов лития, натрия и калия (жидкие стекла), поликремневая кислота (ПКК), полизицианат марки Д (ПИЦ) и олигоэфиракри-

лат бис-триэтиленгликольметакрилатфталат марки МГФ-9.

Жидкие стекла получали растворением аэросила марки А-300 в водном растворе соответствующего гидроксида (х. ч.), при интенсивном перемешивании и температуре $80 \pm 1^\circ\text{C}$. Состав полученных стекол рассчитывали по результатам титрования навески, и при необходимости корректировали до расчетного. Растворы содержали 36 мас. % сухого остатка в случае силикатов Na и K или 24 мас. % силиката Li (так как чрезвычайно высокая вязкость более концентрированных литиевых жидкых стекол делает невозможным приготовление смеси с органическим компонентом). Состав сухого остатка соответствовал значению силикатного модуля $m = 3.25 \pm 0.05$. Для получения ПКК разбавленное до расчетной концентрации натриевое жидкое стекло обрабатывали 10-кратным (по объему) избытком катионита КУ 2-8 в H-форме. Использовались растворы ПКК, содержащие 8 мас. % сухого остатка.

Идентификацию ПИЦ проводили на жидкостном хроматографе фирмы “Дюпон LC-8800”. Регент содержал 48 мас. % дифенилметандиизоцианата и 52% полизицианатов с $M = 1070–1100$. Плотность его составляла $1.2405 \text{ г}/\text{см}^3$ при 20°C , массовая доля изоцианатных групп 31%.

Реакции силикатов с ПИЦ проводили при соотношении $\text{NCO} : \text{OH} = 1 : 1$ и температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

МГФ-9 очищали с помощью хроматографической колонки заполненной свежепрокаленной Al_2O_3 . Кислотное число его после очистки не превышало 0.5.

ИК-спектры конечных продуктов снимали на спектрофотометре “Specord M-80” в области $400–4000 \text{ см}^{-1}$ при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Образцы готовили в

виде таблеток с КBr или зажимали между стеклами из NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

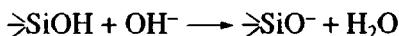
Жидкие стекла представляют собой довольно сложные системы, в которых силикат-анион частично диссоциирован, гидролизован и включен в структуры различной молекулярной массы, от мономерных, содержащих 1–2 кремнекислородных тетраэдра, до полимерных [6–8]. Это подтверждается данными, полученными методом ИК-спектроскопии (рис. 1): четкий пик с максимумом поглощения при 462 cm^{-1} (спектр 1), а также пик с размытым максимумом $1020\text{--}1080 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствуют о наличии в литиевом стекле цепей $-(\text{Si}-\text{O})_n$ значительной ММ. В калийном жидкоком стекле (спектр 3), напротив, анион представлен главным образом низкомолекулярными частицами, на что указывают несколько четких локальных максимумов в области $900\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$, а также плечо 420 cm^{-1} на кривой поглощения (пик с максимумом 450 cm^{-1}). Натриевое жидкое стекло (спектр 2) занимает промежуточное положение: содержит некоторое количество мономера (димера, тримера) и олигомерные анионы, ММ которых изменяется в весьма широких пределах. Спектр поглощения ПКК в рассматриваемой области практически неотличим от спектра литиевого жидкого стекла.

Таким образом, средняя ММ аниона жидкоком стекол закономерно уменьшается в ряду Li, H-Na-K при переходе от Li (H) к K.

Напротив, размер катиона, степень экранированности положительного заряда, а значит и легкость диссоциации силикатов увеличивается в ряду H-Li-Na-K.

Эти две закономерности тесно связаны с особенностями эволюции органо-силикатных композиций (ОСК), содержащих различные силикаты.

Учитывая повышенную склонность жидкоком стекол к поликонденсации [6] и реакционную способность изоцианатов [9], при их совмещении может протекать целый ряд реакций. Поликонденсация жидкоком стекол происходит по схеме



Присоединение изоцианата к силикатной частице можно записать следующим образом (иницирование с участием I₁)

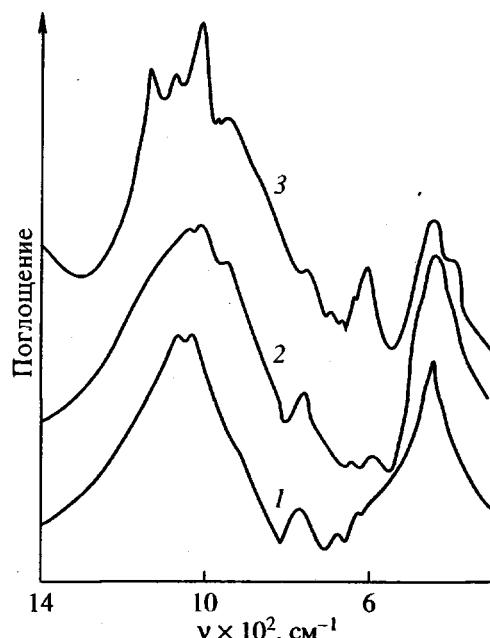
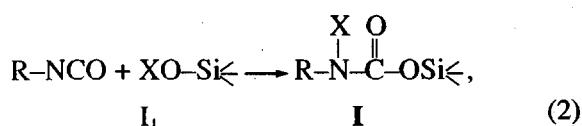
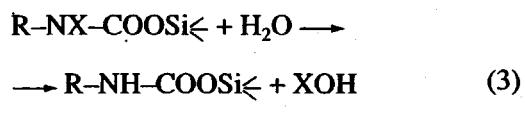


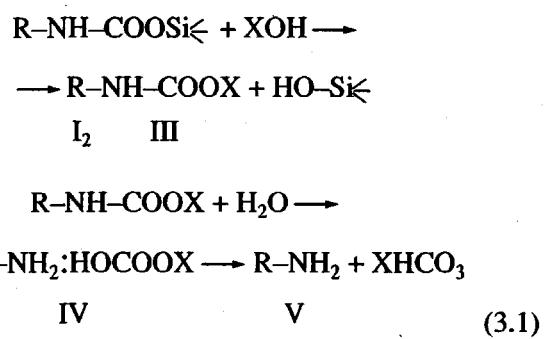
Рис. 1. ИК-спектры отверженных водных растворов силикатов лития (1), натрия (2) и калия (3).

где X – соответствует катиону H, Li, Na, K; R – органический радикал. Соединение I чрезвычайно реакционноспособно и подвергается дальнейшим превращениям, в первую очередь гидролизу (обрыв цепи)

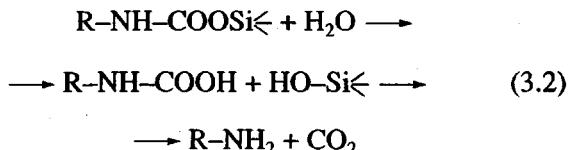


II

и далее в объеме органической фазы (с промежуточным образованием нового инициатора – I₂)



или вблизи границы раздела



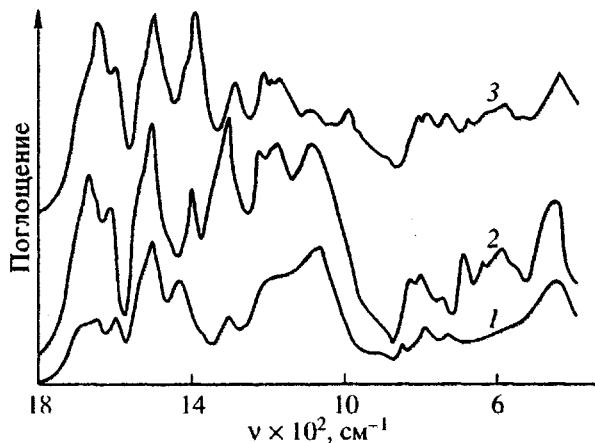
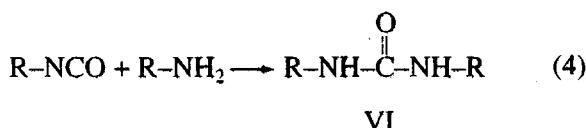


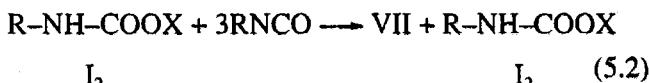
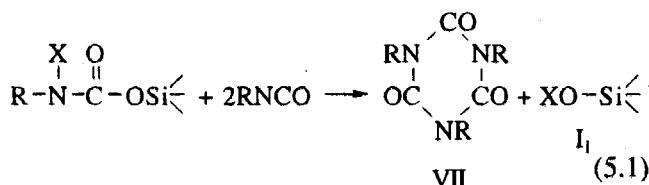
Рис. 2. ИК-спектры продуктов реакции полизицианата с растворами силикатов лития (1), натрия (2) и калия (3).

Образовавшийся амин V реагирует с изоцианатом по схеме



Кислый карбонат (реакция (3.1)) частично накапливается в органической фазе, частично дифундирует внутрь дисперсных частиц, способствуя дальнейшей поликонденсации силиката. Самыми стабильными продуктами представленных реакций являются соединения II и VI.

Соединения I и III могут реагировать с изоцианатом, давая изоцианурат и отщепляя соответствующий инициатор



Реакции (5.1) и (5.2) представляют собой частный случай анионной гомополимеризации изоцианатов катализируемой солью щелочного металла и слабой кислоты [10].

На рис. 2 представлены ИК-спектры конечных продуктов реакции ПИЦ с различными силикатами. Анализ спектров указывает на то, что с увеличением размера катиона и подвижности воды увеличивается выход полимочевины – от литиевого жидкого стекла к калийному.

Для литиевого жидкого стекла наиболее характерны реакции (1) и (3.1), образование урета-

ногодобного соединения II (полосы поглощения 1705, 1230, 1098 cm^{-1} [11, 12]), для калиевого жидкого стекла – сравнительно более легкое образование продукта I, затем быстрое его расходование по реакциям (2), (3.2) и (4). В спектре 3 наиболее интенсивны полосы поглощения полимочевины (1656, 1540 cm^{-1} [11]). В случае натриевого жидкого стекла, полимочевина (VI) и уретаноподобные продукты (II) образуются примерно в равных количествах. Представленные особенности химического состава отверженной ОСК в определенной степени соотносятся с прочностью полученных материалов. Обнаружено, что при введении в систему добавок олигоэфиракрилата МГФ-9, прочность композиции резко возрастает (не менее, чем на порядок) [3].

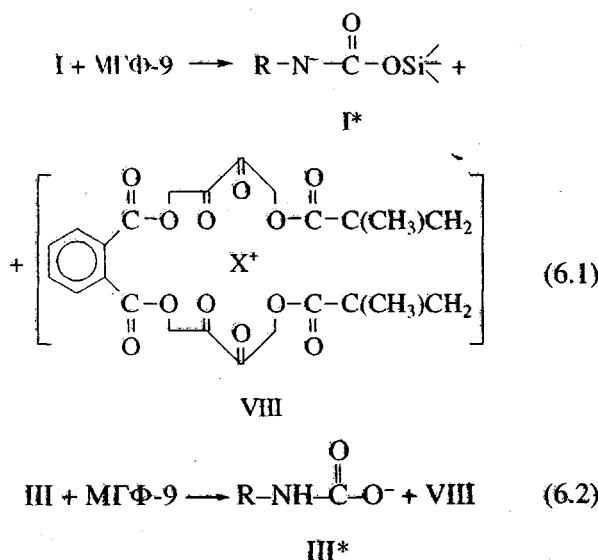
С целью выяснения причины столь глубокого модифицирующего воздействия МГФ-9 на свойства органосиликатной композиции были сняты ИК-спектры отверженных составов, содержащих его добавки. В спектрах наблюдаются полосы поглощения полимочевины (1690, 1660 cm^{-1}), тримера (1700, 1408 cm^{-1}), неорганической полимерной цепи ($-\text{Si}-\text{O}-$) (450 и 1000–1200 cm^{-1} [12]) и связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ между неорганической и органической составляющими (840 и 1080 cm^{-1} [13]). Соотношение интенсивностей полос зависит от природы силиката.

Количественную оценку реакций, протекающих в отверждающихся системах ПИЦ – жидкое стекло – растворы различных силикатов проводили по полосе поглощения валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ (Амид I), применив метод разложения контура на его составляющие. Математическая обработка полосы была проведена по программе "Band separation", адаптированной к прибору "Specord M-80". За критерий правильности разложения спектра принимали не только совпадение контуров расчетного и экспериментального спектров, но и относительную неизменность для всего ряда образцов параметров отдельных полос, получаемых в процессе итерации: частота в максимуме ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$), полуширина ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$) и доля гауссовой компоненты в общем контуре полосы. Для получения данных о вкладе отдельных компонент в интегральную интенсивность полосы Амид I было сделано допущение, что интегральные коэффициенты поглощения индивидуальных полос совпадают [14].

На рис. 3 приведены экспериментальный и расчетный спектры полосы Амид I реакции силиката натрия с полизицианатом в присутствии МГФ-9. Компоненты 5 и 6 относятся к колебаниям групп СН бензольного кольца. В таблице представлены данные о вкладе выделенных компонент полосы Амид I в зависимости от состава ОСК. Полосы 1712–1718 cm^{-1} (компонент 2)

можно отнести к колебаниям связей C=O уретановых групп [14], полосы 1698–1702 см⁻¹ (компоненты 3) – trimера изоцианата [11], полосы 1687, 1693, 1668, 1654 см⁻¹ (компонента 4) – мочевинных групп в различных конформациях [11], полоса 1730 см⁻¹ (компонента 1) – колебания C=O-связи МГФ-9.

По-видимому, МГФ-9 оказывает сильное сольватирующее воздействие на систему, обусловленное взаимодействием электронодонорных атомов кислорода триэтиленгликолевых цепей с катионом и образованием комплексов подобных макроциклическим [15]:



В результате комплексообразования полнее происходит диссоциация инициаторов и растущих частиц, которые реагируют далее как рыхлые ионные пары, или даже как изолированные ионы (соединения I и III).

С учетом особенностей строения силикатов соотношение между продуктами реакций (таблица) в органосиликатной композиции можно объяснить следующим образом. В составе ОСК на основе калиевого жидкого стекла содержится большое количество полимочевины, так как доступ воды в органическую фазу здесь облегчен [16]. Тример образуется во всех системах, где $X \neq N$. Оптимальные условия для протекания этой реакции реализуются в ОСК с натриевым жидким стеклом, так как, во-первых, Na^+ – катион достаточно крупный, что обеспечивает весьма эффективное инициирование и рост цепи по схемам (2) и (6.1), (6.2); во-вторых, обрыв цепи с участием воды происходит в меньшей степени, чем в случае $X=K$.

В присутствии литиевого силиката инициирование и рост цепи происходит медленнее, чем в системах с силикатами Na и K, но зато гидролитический обрыв цепи играет здесь меньшую роль. В системе на основе ПКК не образуется активно

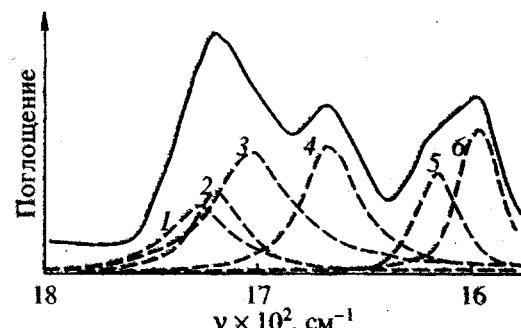


Рис. 3. ИК-спектр продукта реакции силиката натрия с полизицианатом и МГФ-9 и составляющие его компоненты 1–6. Пояснения в тексте.

растущих частиц, а транспорт воды в органическую фазу затруднен, в результате имеем негидратированную полимочевину и уретаноподобные соединения, тримера нет.

Во всех системах образуются уретаноподобные соединения I или II, которые, согласно приведенным выше схемам, могут расходоваться либо на образование полимочевины, либо на тримеризацию. В калийсодержащих ОСК уретаноподобные структуры появляются легко, потому что здесь содержится самый крупный в рассматриваемом ряду катион, легче разрываются его связи с инициатором. При этом комплекс VIII с участием калия, вероятно, прочнее других, но здесь имеется большая вероятность обрыва цепи из-за наличия легкодоступной воды. Поэтому образуется много мочевины, мало тримера и мало остается в ОСК уретана (II) – он слишком активен и слишком много подвижной воды.

Следует отметить, что представленные выше химические реакции протекают главным образом на границе раздела фаз и вблизи нее. А значит, состояние и площадь ее поверхности, безусловно, оказывают сильное влияние на формирование ОСК на всех этапах как на соотношение скоростей представленных реакций, так и на морфологию отверженной смеси.

Зависимость вклада компонент полосы Амид I от состава композиции

Силикат	Вклад компоненты 2 (уретаноподобное соединение), %	Вклад компоненты 3 (тример), %	Вклад компоненты 4 (мочевина), %
ПКК	20	—	80
Li-ЖС	30	20	50
Na-ЖС	11	33	56
K-ЖС	16	12	72

Примечание. Точность измерения интегральной интенсивности компонент полосы Амид I составляет $\pm 2\%$. ЖС - жидкое стекло.

В эволюции ОСК следует выделить три основных этапа. На первом образуется грубая множественная эмульсия, проявляющая склонность к расслоению. По мере перемешивания увеличивается дисперсность. Через некоторое время система стабилизируется как обратная эмульсия, смесь становится микрогетерогенной, резко увеличивается вязкость. Начало второго этапа фиксируется по резкому увеличению вязкости, которая затем растет постепенно, до полной потери системой текучести. Третий этап наступает с момента потери текучести до получения непластичного материала.

Стабилизация эмульсии в конце первого этапа происходит благодаря образованию на поверхности капель защитного барьера из частиц гидрофобного дисперсного стабилизатора, роль которого выполняют вначале олигомерные силикатные частицы. Они накапливаются на свежеобразованной поверхности, причем ориентируются таким образом, что неионизированная силоксановая цепь оказывается обращенной в сторону органической фазы, а отрицательно заряженные, диссоциированные силанольные группы – внутрь капли. В результате вблизи внутренней поверхности капли создаются благоприятные условия для поликонденсации жидкого стекла по реакции (1): во-первых, за счет относительного увеличения концентрации силикатных частиц, во-вторых, за счет повышенной плотности отрицательного заряда на внутренней поверхности защитного барьера. По мере укрупнения частиц, составляющих барьер, происходит их срастание за счет образования поперечных сшивок, а процесс гелеобразования распространяется вглубь и захватывает всю каплю. С этого момента дальнейшее перемешивание ОСК не приводит к увеличению дисперсности.

В стабилизации эмульсии важную роль играют также образующиеся в результате межфазных химических реакций амфи菲尔ные соединения I и II и, вероятно, другие новообразования, задерживающиеся вблизи поверхности за счет донорно-акцепторных и водородных связей и затрудняющие слияние капель и срастание частиц геля.

Чем больше олигомерных анионов содержит исходное жидкое стекло, и чем больше их средняя ММ, тем быстрее образуется и стабилизируется новая поверхность и тем более плотный и прочный защитный барьер формируется на ней силикатными частицами и органосиликатными амфи菲尔ными соединениями, а значит, быстрее завершается процесс эмульгирования. При этом гель, формируемый крупными цепями, характеризуется меньшей упорядоченностью, в структуру его вовлекается больше молекул воды, расходование которой на реакции гидролиза по реак-

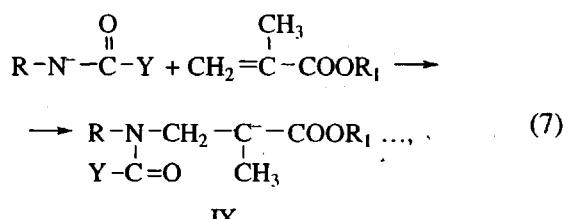
ции (3.2) затруднено [16, 17]. Таким образом, создаются предпосылки для гидролиза уретано-подобных соединений I и II в условиях недостаточного количества влаги (реакция (3.1)), что приводит к образованию “свободной”, некоординированной молекулами воды, мочевины в композициях на основе ПКК и литиевого жидкого стекла (таблица).

Введение в систему МГФ-9 значительно облегчает получение тонкой дисперсии. Его влияние тем заметнее, чем меньше возможностей для стабилизации имеется в немодифицированной системе. Молекулы МГФ-9 играют в ОСК роль ПАВ. С другой стороны, они принимают участие в химических взаимодействиях за счет наличия в его молекуле эфирных, сложноэфирных групп и двойных связей C=C. Поэтому появляется возможность протекания в системе ряда дополнительных реакций.

Во-первых, взаимодействие триэтиленгликоловых цепей с диссоциированными и недиссоциированными катионами, приводящее к их связыванию в комплексах, подобных VIII, или просто к ослаблению связей катион–инициатор и катион–растущий анион, что вызывает ускорение общего хода процесса в органической фазе. Продукты гидролиза МГФ-9, содержащие триэтиленгликоловую цепь, образуют с изоцианатом уретаны.

Во-вторых, гидролиз сложноэфирных групп способствует образованию карбоновых кислот и их солей, первые из которых реагируют с изоцианатами с образованием мочевин и CO₂, вторые, возможно, принимают участие в реакциях органической фазы в качестве инициатора анионной полимеризации. И те, и другие способствуют эмульгированию и поликонденсации жидкого стекла.

Наличие в молекуле МГФ-9 и продуктах его гидролиза связей C=C метакрилатных фрагментов обусловливает его участие в анионной полимеризации в качестве второго мономера, например по схеме



где R – органический радикал растущей молекулы, Y – остаток инициатора или растущей молекулы, в случае передачи цепи на мономер или полимер, R₁ – остаток молекулы МГФ-9.

Полученный по реакции (7) сополимер IX имеет уже по меньшей мере два разветвления. Тример, образующийся по реакциям (5.1) и (5.2), также является узлом разветвления. Инициирование

новых молекул изоцианата боковыми группами HO-SiF_3 приводит к новым разветвлениям, а их конденсация по реакции (1) – к поперечной спшивке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельй В.А., Свириденок Л.И., Струк В.А., Лисовский В.В., Злотников И.И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 847.
2. Лисовский В.В., Децуцк В.С., Злотников И.И. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 62. № 4. С. 917.
3. Ищенко С.С., Новикова Т.И., Веселовский Р.А. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 63. № 4. С. 842.
4. Ищенко С.С., Придатко А.Б. // Композиционные полимерные материалы. 1993. № 55. С. 53.
5. Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Файнерман А.И., Шейнина Л.С. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 61. № 10. С. 2232.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. С. 1127.
7. Hobbel D., Varga A., Engelhardt G., Ujszaszy K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. B. 509. S. 85.
8. Сакаи Т. Хёмен. 1981. Т. 19. № 10. С. 585.
9. Саундерс Дж.Х., Фриши К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. С. 470.
10. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
11. Жарков В.В., Копусов Л.И., Козлова Т.В. // Пласт. массы. 1983. № 2. С. 41.
12. Тарушина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. С. 248.
13. Згадзай Л.К., Варфоломеева Е.К., Ареланова Ф.А. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 6. С. 1103.
14. Козлова Т.В., Вдовина С.В., Жарков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 831.
15. Архипович Г.Н., Дубровский С.А., Казанский К.С., Щупник А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1653.
16. Барвинок Г.М., Корнеев В.И., Лысенок Л.Р., Морозова Е.В. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 2. С. 407.
17. Иванов Н.К., Максимова И.П., Жихарев Ю.Н. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 9. С. 1925.

Interaction of Isocyanates With Aqueous Solutions of Alkali Silicates

S. S. Ishchenko, A. B. Pridatko, T. I. Novikova, and E. V. Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Ukraine
Khar'kovskoe Shosse 48, Kiev, 253160 Ukraine

Abstract—The products formed upon curing of organosilicate mixtures, containing lithium, sodium, and potassium silicates and isocyanates, were studied by IR spectroscopy. It is shown that both the general course of the curing reaction and the product ratio are determined by the nature and composition of silicates: a greater size of the alkali-metal cation favors increasing process rate and higher yield of the corresponding isocyanurate and silicon-containing urethane-like structures. A mechanism is proposed that explains stabilization of the inverse emulsion by silicate chains and amphiphilic compounds formed during the process.