

О.М. Гончар

## МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ МОНТМОРИЛОНІТУ ОЛІГОУРЕТАНОМ, ЩО МІСТИТЬ ФУНКЦІОНАЛЬНІ АМІНОГРУПИ

Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України  
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна, E-mail: lexgon@ukr.net

З метою створення нанокмполімерів на основі поліконденсаційних полярних полімерів з монтморилонітом (ММТ) розроблено новий спосіб модифікування поверхні шаруватого силікату. Модифікування здійснюється за механізмом іонного обміну неорганічних катіонів на поверхні монтморилоніту на органічні. В роботі використано природний монтморилоніт Асканського родовища (Грузія). Природний монтморилоніт переводили у натрієву форму шляхом обробки карбонатом натрію, для забезпечення максимальної обмінної ємності поверхні мінералу. Обмінну ємність на поверхні натрієвої форми монтморилоніту визначали за аналізом адсорбції індикатора метиленового блакитного методом фотоколориметрії. Для модифікування монтморилоніту запропоновано використання нового синтезованого нами модифікатора олігоуретанамінамоній хлориду, що містить у своєму складі одночасно полярні уретанові фрагменти та реакційноздатні аміногрупи. Синтез олігоуретанамінамоній хлориду здійснювався у дві стадії без виділення проміжних продуктів з утворенням розчину модифікатора заданої концентрації. Методом кислотно-лужного титрування визначено вміст аміногруп у складі модифікатора. Кількість адсорбованого олігоуретанамінамоній хлориду визначалась методом термогравиметричного аналізу. Підвищення міжшарової відстані внаслідок модифікації монтморилоніту визначено методом рентгеноструктурного аналізу.

Уретанові фрагменти у складі нового модифікатора забезпечують набухання в полярних апротонних розчинниках, що сприяє процесу розширюванню наночасток, дифузії полярного мономера у міжшаровий простір та утворенню водневих зв'язків поверхні ММТ з полімерною матрицею. Наявність доступних аміногруп, що розташовані на кінці молекул олігомера, сприяє утворенню хімічного зв'язку з полімерною матрицею в процесах поліконденсації. Утворення фізичних та хімічних зв'язків з матрицею полярних поліконденсаційних полімерів сприяє підвищенню експлуатаційних властивостей нанокмполімерів, зокрема фізико-механічних. Встановлено підвищення розривної міцності полімерного нанокмполімеру на основі поліепоксиду у 2.1 рази в порівнянні з вихідною полімерною матрицею при концентрації монтморилоніту 2 мас. %.

**Ключові слова:** модифікатор, модифікація монтморилоніту, нанокмполімери

### ВСТУП

Одним з найважливіших та актуальніших сучасних напрямів створення композиційних матеріалів є полімерні органо-неорганічні нанокмполімери. Як правило, у створенні таких композитних матеріалів використовують низькодисперсні мінеральні наповнювачі, що складаються з частинок, один з лінійних розмірів яких менше 100 нм. Такі наночастинки мають анізотропну геометрію. Яскравим прикладом таких наночастинок є пластинки шаруватих силікатів, таких як монтморилоніт (ММТ) [1, 2]. Лінійні розміри неорганічних шарів ММТ складають близько 200 нм у довжину і 1 нм у ширину [3]. Завдяки такому співвідношенню площі до товщини ММТ має велику питому поверхню. Відсутність

сумісності неорганічних і органічних компонентів – основна проблема, яку треба вирішувати при створенні таких матеріалів. Проблема сумісності органічної та неорганічної складової вирішується модифікуванням ММТ органічною речовиною.

Шари ММТ утворюють скупчення із проміжками між ними, які називаються прошарками або галереями. Ізоморфне заміщення іонів у середині шарів ( $Mg^{2+}$  заміщує  $Al^{3+}$  в октаедричних структурах або  $Al^{3+}$  заміщує  $Si^{4+}$  у тетраедричних структурах) генерує негативні заряди, що врівноважуються катіонами лужних або лужноземельних металів, розташованих у прошарках.

Неорганічні катіони в середині прошарків можуть замінюватись іншими

катионами, зокрема органічними. Йонообмінна адсорбція органічних катіонів збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію і додає поверхні гідрофобний характер [1].

У галузі модифікування ММТ з метою створення полімерних композитів на основі гетероланцюгових полімерів, що синтезують шляхом поліконденсації, сформувався такі основні способи: модифікування катіонними поверхнево-активними речовинами (ПАР) (амонієвими і фосфонієвими іонами) [4]; модифікування реакційноздатними сполуками в реакціях полімеризації і поліконденсації (амонієві і фосфонієві іони, що містять у випадку полімеризації ненасичені зв'язки або амінні, гідроксильні, карбоксильні групи – у випадку поліконденсації) [1, 5]; модифікування катіонними ПАР, що мають в своєму складі реакційноздатні групи [1].

З метою модифікування ММТ шляхом іонного обміну природний ММТ переводять у натрієву або калієву форму обробкою карбонатами лужних металів [3]. Катіони лужних металів набагато краще заміщуються на органічні катіони, ніж у випадку лужноземельних катіонів природного ММТ.

Раніше [6] нами був запропонований метод, що полягає у використанні як ПАР третинних амонієвих іонів, які мають у своєму складі уретанові групи [7, 8]. Відмінність такого підходу у модифікуванні ММТ від відомих полягає в тому, що на противагу використанню класичних ПАР, які складаються з іонної групи та великого аліфатичного фрагмента ( $C_{12}-C_{16}$ ), використовується синтезована нами ПАР – олігоуретанамоній хлорид (ОУАХ), що містить уретанові групи. Модифікований уретан-вмісними сполуками ММТ на противагу ММТ, модифікованому класичними ПАР, може утворювати міцні водневі зв'язки з полімерною матрицею полярних поліконденсаційних полімерів. Утворення водневих зв'язків між модифікованою поверхнею ММТ і макромолекулами полімера сприятиме зменшенню агломерації частинок ММТ під час плівкоутворення, міцному зв'язку наповнювача з матрицею, завдяки чому підвищуються експлуатаційні показники матеріалів на їхній основі.

В цій роботі запропоновано використання нового синтезованого нами модифікатора

ММТ, що містить у своєму складі одночасно полярні уретанові фрагменти та реакційноздатні аміногрупи. Наявність доступних аміногруп, що розташовані на кінці молекул олігомера, сприяє утворенню хімічного зв'язку з полімерною матрицею в процесах поліконденсації. Утворення фізичних та хімічних зв'язків з матрицею полярних поліконденсаційних полімерів сприяє підвищенню експлуатаційних властивостей нанокompозитів, зокрема фізико-механічних.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використана Na-форма монтморилоніту, одержана з природного ММТ Асканського родовища. Для одержання Na-форми ММТ (Na-ММТ) готували суспензію природного ММТ в дистильованій воді з вмістом мінералу 5% і кип'ятили протягом 1 год з карбонатом натрію у співвідношенні 5 мас. ч. карбонату натрію до 100 мас. ч. ММТ. Одержаний Na-ММТ відокремлювали від розчину карбонату натрію чотирикратним центрифугуванням з промиванням дистильованою водою. Вміст сухої речовини в суспензії Na-ММТ визначали ваговим методом; він складав 4.25 мас. %. Отриману суспензію Na-ММТ використовували для визначення обмінної ємності та отримання модифікованого ММТ.

Обмінну ємність поверхні монтморилоніту, згідно якої розраховували співвідношення модифікатора до кількості ММТ, визначали за аналізом адсорбції індикатора метиленового блакитного (МБ) на поверхні Na-ММТ методом фотоколориметрії (КФК-2ПМ). Адсорбцію розраховували як різницю кількості МБ ( $C_0$ ), введеного в суспензію монтморилоніту, та кількості МБ ( $C_p$ ) – рівноважної концентрації, що залишилася неадсорбованою, на 1 г монтморилоніту:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{g},$$

де  $V$  – об'єм водного розчину проби, л;  $g$  – маса проби монтморилоніту (визначалася по сухому залишку).

Адсорбція МБ, яка відповідає обмінній іонній ємності ММТ, визначалась за графіком ізотерми адсорбції в місці виходу кривої на плато (рис. 1). Значення її дорівнює 1.5 ммоль/г.

При синтезі уретанвмісного модифікатора, а саме олігоуретанамонійхлориду (ОУАХ), використовували N-метилдіетаноламін (N-МДЕА) [Aldrich], 1,6-гексаметилендіізоціанат (ГМДІ) [Aldrich].

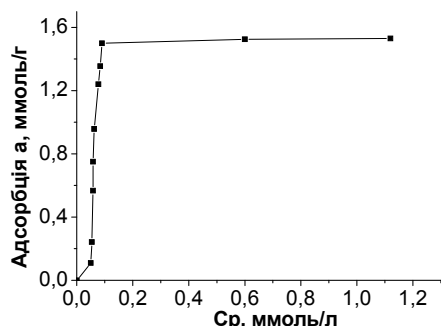


Рис. 1. Ізотерма адсорбції індикатора МБ на натрієвій формі ММТ

Дослідження міжшарової відстані ММТ у складі композиту здійснювали методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого побудована згідно методу Дебая-Шеррера [9].

Рентгенографічні дослідження проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні (потужність 30 кВт/40 мА), монохроматизованому  $\text{Ni}$ -фільтром, при  $20 \pm 2$  °С.

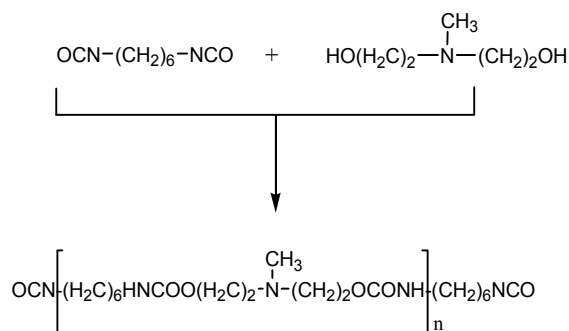
Відстань ( $d$ ) між шарами в частинках модифікованого монтморилоніту визначали з рівняння Брегга:

$$d = n\lambda(2\sin\theta_{\max})^{-1},$$

де  $n$  – порядковий номер дифракційного максимуму на дифрактограмі (приймається  $n = 1$ ),  $\lambda$  – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для  $\text{CuK}_\alpha$   $\lambda = 0.154$  нм),  $\theta$  – кут розсіювання рентгенівських променів, град.

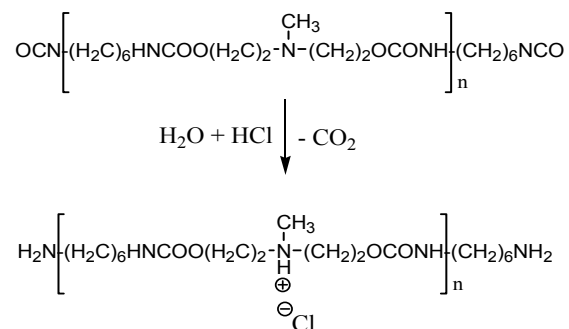
### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Синтез нового модифікатора – олігоуретанамінамонійхлориду (ОУААХ) здійснювався у дві стадії. На першій відбувалась взаємодія N-МДЕА з ГМДІ у співвідношенні 1 моль N-МДЕА до 2 моль ГМДІ у середовищі розчинника диметилформаміда (ДМФА):



де коефіцієнти  $n = 1-3$ .

На другій стадії відбувався процес взаємодії ізоціанатних груп з водою, при додаванні розчину олігомера в ДМФА до великої кількості води, що містить соляну кислоту (HCl), кількість якої відповідає кількості N-МДЕА:



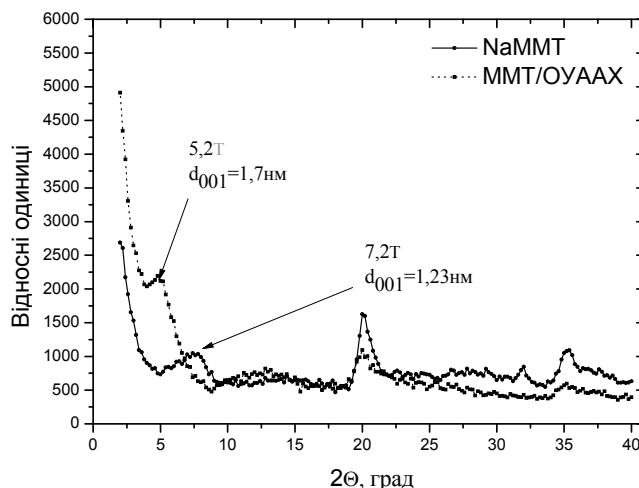
Розчин HCl заданої концентрації готували з 0.1 н розчину HCl та дистильованої води. Протонований HCl третинний амін забезпечує розчинність олігомера у воді. Таким чином був одержаний розчин модифікатора ОУААХ із заданою концентрацією іонних груп ( $4.5 \times 10^{-3}$  моль/л).

Одержаний розчин ОУААХ титрували 0.1 н розчином соляної кислоти та визначили вміст основних аміногруп, що складає  $7.2 \times 10^{-3}$  г-екв/л. Як відомо [10], взаємодія ізоціанатних груп з водою із утворенням аміногруп відповідно, відбувається паралельно з реакцією між утвореними аміногрупами та ізоціанатними групами, що не встигли прореагувати з водою, з утворенням сечовинних фрагментів. Тому продукт взаємодії похідних аліфатичних діізоціанатів з водою завжди буде містити аміногрупи та сечовинні фрагменти одночасно. Відповідно для максимального виходу аміногруп (в нашому випадку він складає близько 80 %) проводили взаємодію олігомера з великою кількістю води, при одночасному розчиненні за рахунок нейтралізації третинного атома азоту соляною кислотою.

Модифікування ММТ здійснювали додаванням до суспензії Na-ММТ розчину ОУААХ відносно розрахованої обмінної ємності Na-ММТ. Після додавання розчину ОУААХ утворену суміш розводили дистильованою водою до співвідношення 1 г ММТ на 500 мл води. При додаванні розчину ОУААХ до суспензії ММТ спостерігалася миттєва коагуляція частинок ММТ і утворення білого осаду. Модифікування здійснювалось протягом двох діб, після чого осад модифікованого ММТ відфільтрували, сушили у шафі при 60 °С до постійної ваги та подрібнювали спочатку в агатовій ступці, а потім у кулевому млині.

Для оцінки вмісту органічної складової модифікованого ММТ було проведено термогравіметричне дослідження останнього. Дані ТГА ілюструють те, що вміст органічної складової становить близько 39 %, що практично відповідає його теоретичному вмісту.

Рентгенографічні дослідження показали (рис. 2), що монтморилоніт, модифікований ОУААХ, має значно більшу міжшарову відстань ( $d_{001} = 1.7$  нм), ніж вихідна натрієва форма ММТ ( $d_{001} = 1.23$  нм).



**Рис. 2.** Рентгенівські дифрактограми зразків натрієвої форми та модифікованого олігоуретанамінамоніхлоридом монтморилоніту

Дослідження набухання модифікованого ММТ в органічних розчинах показало, що модифікований ММТ утворює стійкий гель у середовищі диметилформаміду. Утворення гелю свідчить про високий ступінь інтеркаляції розчинника у міжшаровий простір ММТ і утворення фізичної сітки.

Випробування полімерної матриці поліепоксиду та трьох зразків нанокompозитів на її основі з концентрацією модифікованого ОУААХ ММТ – 2 мас. % на розтягування показало, що спостерігається збільшення розривної міцності у 2.1 рази в порівнянні з вихідною полімерною матрицею.

## ВИСНОВКИ

З метою створення нанокомпозитів на основі полярних поліконденсаційних полімерів вперше розроблено спосіб модифікування монтморилоніту уретан-вмісним модифікатором, що містить реакційноздатні аміногрупи. Одержаний нами модифікований ОУААХ ММТ призначений для формування наноструктурованих композитів *in situ* на основі поліконденсаційних полімерів.

На відміну від класичних ПАР, які традиційно використовуються в ролі

модифікаторів ММТ, новий уретанвмісний модифікатор забезпечує високу спорідненість модифікованого ММТ з полімерною матрицею завдяки можливості утворення як водневих, так і хімічних зв'язків.

Модифікований ОУААХ ММТ підвищує міцність полімерної матриці у 2.1 рази при концентрації (2%), і відповідно має велике практичне значення для виробництва композиційних матеріалів з високими експлуатаційними показниками.

## Модификация поверхности монтмориллонита олигоуретаном, содержащим функциональные аминогруппы

А.Н. Гончар

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина, lexgon@ukr.net*

*С целью создания нанокомпозитов на основе поликонденсационных полярных полимеров с монтмориллонитом разработан новый способ модифицирования поверхности слоистого силиката. Модифицирование осуществляется по механизму ионного обмена неорганических катионов на поверхности монтмориллонита органическими. В работе использован природный монтмориллонит Асканского месторождения (Грузия). Природный монтмориллонит переводили в натриевую форму путем обработки карбонатом натрия, для обеспечения максимальной обменной емкости поверхности минерала. Обменную емкость на поверхности натриевой формы монтмориллонита определяли по анализу адсорбции индикатора метиленового голубого методом фотоколориметрии. Для модифицирования монтмориллонита предложено использование нового синтезированного нами модификатора олигоуретанаминмоний хлорида, содержащего в своем составе одновременно полярные уретановые фрагменты и реакционноспособные аминогруппы. Синтез олигоуретанаминмоний хлорида осуществлялся в две стадии без выделения промежуточных продуктов с образованием раствора модификатора заданной концентрации. Методом кислотно-щелочного титрования определено содержание аминогрупп в составе модификатора. Количество адсорбированного олигоуретанаминмоний хлорида определялась методом термogrавиметрического анализа. Увеличение межслоевого расстояния, вследствие модификации монтмориллонита, определено методом рентгеноструктурного анализа. Уретановые фрагменты в составе нового модификатора обеспечивают набухание в полярных апротонных растворителях, что способствует процессу расслоения наночастиц, диффузии полярного мономера в межслоевое пространство и образованию водородных связей между модифицированной поверхностью и полимерной матрицей. Наличие доступных аминогрупп, расположенных на конце молекул олигомера, способствует образованию химической связи с полимерной матрицей в процессах поликонденсации. Образование физических и химических связей с матрицей полярных поликонденсационных полимеров способствует повышению эксплуатационных свойств нанокомпозитов, в частности физико-механических. Установлено повышение разрывной прочности полимерного нанокомпозита на основе полиэпоксида в 2.1 раза по сравнению с исходной полимерной матрицей при концентрации монтмориллонита 2 масс. %.*

**Ключевые слова:** модификатор, модификация монтмориллонита, нанокомпозиты

## Modification of the montmorillonite surface with oligourethane containing functional amino groups

O.M. Gonchar

*Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
48 Kharkovskoe shosse, Kyiv, 02160, Ukraine, lexgon@ukr.net*

*In order to create nanocomposites based on polar polycondensing polymers with montmorillonite, a new method of layered silicate surface modification has been developed. Modification is carried out by ion exchange of inorganic cations on the montmorillonite surface with organicones.*

*We used the natural montmorillonite of the Askania deposit (Georgia). Natural montmorillonite was transferred to the sodium form by treatment with sodium carbonate, to ensure the maximum exchange capacity of the mineral surface.*

*The exchange capacity on the surface of montmorillonite sodium form was determined by analysis of the adsorption of the methylene blue by photolorimetry. The new synthesized modifier oligourethaneamineammonium chloride, simultaneously comprising polar urethane fragments and reactive amino groups, has been used for montmorillonite modification.*

*The synthesis of oligourethaneamineammonium chloride was carried out in two stages without isolation of intermediate products, with the formation of a modifier solution of a given concentration. The content of amino groups in the modifier was determined by acid-base titration method. The amount of adsorbed oligourethaneamineammonium chloride was determined by the thermogravimetric analysis. The increase in interlayer distance, due to montmorillonite modification, was determined by X-ray analysis. The urethane fragments in the composition of the new modifier provide swelling in polar aprotic solvents, which contributes to the process of nanoparticle separation, the diffusion of polar monomer into the interlayer space and the formation of hydrogen bonds between the modified surface and polymer matrix. The presence of available amino groups located at the end of the oligomer molecules contributes to the formation of a chemical bond with the polymer matrix during the polycondensation processes. The formation of physical and chemical bonds with the polar polycondensing polymer matrix promotes the increase of nanocomposite operational properties, in particular, physic-mechanical ones.*

*The increase of the tensile strength of the polyepoxide based nanocomposite was found by a factor of 2.1 compared with the initial polymer matrix at montmorillonite concentration of 2 wt. %.*

**Keywords:** *modifier, modification of montmorillonite, nanocomposites*

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Sinha R.S., Masami O.* Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – V. 28, N 11. – P. 1539–1641.
2. *Xiong J., Zheng Z., Jiang H. et al.* Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite // *Composites: Part A.* – 2007. – V. 38, N 1. – P. 132–137.
3. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.
4. *Decker C., Zahouily K., Keller L., Benfarhi S.* Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing // *J. Mater. Sci.* – 2002. – V. 37, N 22. – P. 4831–4838.
5. *Pavlidou S., Papaspyrides C.D.* A review on polymer-layered silicate nanocomposites // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – V. 33, N 12. – P. 1119–1198.
6. *Патент Україна МПК В28С3/00, С07С211/00.* Спосіб одержання органічно модифікованого монтморилоніту / Савельєв Ю.В., Гончар О.М. – Опубл. 2012.
7. *Патент Україна № 74739 МПК<sup>7</sup> С 07 С 211/13.* Олігоуретанамоній хлорид як поверхнево-активна речовина / Савельєв Ю.В., Гончар О.М. – Опубл. 2012.
8. *Savelyev Yu.V., Gonchar A.N., Travinskaya T.V.* Montmorillonite modified with oligourethane ammonium chloride and based nanostructured polymers // *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2013. – V. 1, N 4. – P. 87–93.

9. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. – Киев: Наукова думка, 1982. – 296 с.
10. Saunders J.H., Frisch K.C. Polyurethanes: chemistry and technology. – Interscience (Wiley), New York, 1962. – 470 p.

#### REFERENCES

1. Sinha R.S., Masami O. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003. **28**(11): 1539.
2. Xiong J., Zheng Z., Jiang H., Ye S., Wang X. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. *Composites: Part A.* 2007. **38**(1): 132.
3. Tarasevich Yu.I. *Structure and chemistry of the surface of layered silicates.* (Kyiv: Naukova dumka, 1988). [in Russian].
4. Decker C., Zahouily K., Keller L., Benfarhi S. Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing. *J. Mater. Sci.* 2002. **37**(22): 4831.
5. Pavlidou S., Papaspyrides C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* 2008. **33**(12): 1119.
6. Patent UA MPK B28C3/00, C07C211/00. Savelyev Yu.V., Gonchar O.M. Method of obtaining of organically modified montmorillonite. 2012. [in Ukrainain].
7. Patent UA N 74739 MPK<sup>7</sup> C 07 C 211/13. Savelyev Yu.V., Gonchar O.M. Oligourethaneammonium chloride as surfacant. 2012. [in Ukrainain].
8. Savelyev Yu. V., Gonchar A.N., Travinskaya T.V. Montmorillonite modified with oligourethane ammonium chloride and based nanostructured polymers. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2013. **1**(4): 87.
9. Lipatov Yu.S., Shilov V.V., Gomza Yu.P., Kruglyak N.E. *Rentgenograficheskiye metody issledovaniya polimerov.* (Kyiv: Naukova dumka, 1982). [in Russian].
10. Saunders J.H., Frisch K.C. *Polyurethanes: chemistry and technology.* (New York: Interscience (Wiley), 1962).

Надійшла 04.12.2018, прийнята 18.02.2019