

УДК: 678.686 : 547.491.8 : 539.2

МОДИФІКУВАННЯ МОНТМОРИЛОНІТУ ОЛГОУРЕТАНАМОНІЙ ХЛОРИДОМ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ З ПОЛІУРЕТАНАМИ

О.М. Гончар *, Ю.П. Гомза, Ю.В. Савельєв

*Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна*

З метою створення наноконкомпозитів на основі поліуретанів, поліамідів та інших полярних полімерів розроблено спосіб модифікування монтморилоніту уретанвмісним модифікатором. Одержаний монтморилоніт призначений для формування наноструктурованих композитів на основі полімерів, що мають в своєму складі полярні групи, з метою отримання полімерних композитів з високими фізико-механічними показниками. Новий уретанвмісний модифікатор забезпечує високу спорідненість монтморилоніту з полімерною матрицею завдяки можливості утворення водневих зв'язків. Встановлено повну ексfolіацію монтморилоніту в поліуретановій матриці та підвищення міцності полімерного наноконкомпозиту в порівнянні з поліуретановою матрицею на 40 % при досить невеликій концентрації монтморилоніту (0.5 %).

ВСТУП

Одним з перспективних напрямів у матеріалознавстві останніх років є створення полімерних матеріалів, що мають комплекс поліпшених або нових властивостей. До таких систем належать новітні типи функціональних матеріалів – полімерні наноконкомпозити. Найчастіше для створення полімерних наноконкомпозитів на основі органоглин використовують шаруваті природні неорганічні структури, такі 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 та є носієм наноструктури. 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 зазорами 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 катіонами, зокрема органічними. Йонобмінна адсорбція органічних катіонів збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію і додає їй поверхні гідрофобний характер [1].

У галузі модифікування ММТ з метою створення полімерних композитів на основі гетероланцюгових полімерів, що синтезують шляхом поліконденсації, сформувалися 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

* контактний автор lexgon@ukr.net

карбонатами лужних металів [3]. Катіони лужних металів набагато краще заміщуються на органічні катіони, ніж у випадку лужноземельних природного ММТ.

Раніше [6] нами був запропонований метод одночасного модифікування катіонними ПАР (амонієвими іонами) та реакційноздатними в реакціях поліконденсації і полімеризації сполуками.

В даній роботі запропоновано вдосконалення першого способу модифікування ММТ, що полягає у використанні як ПАР третинних амонієвих іонів, які мають у своєму складі уретанові групи [7, 8]. Відмінність нового підходу у модифікуванні ММТ від відомих полягає в тому, що на противагу використанню класичних ПАР, які складаються з іонної групи та великого аліфатичного фрагменту ($C_{12}-C_{16}$), використовуються синтезовані нами ПАР з уретановими групами. Модифікований уретанвмісними сполуками ММТ на противагу ММТ, модифікованого класичними ПАР, може утворювати міцні водневі зв'язки з полімерною матрицею поліуретанів, поліамідів, поліамідоїмідів тощо. Утворення водневих зв'язків між модифікованою поверхнею ММТ і макромолекулами поліуретану сприятиме зменшенню агломерації частинок ММТ під час плівкоутворення, зміцненню зв'язку наповнювача з матрицею, завдяки чому підвищуються експлуатаційні показники плівкових матеріалів на їх основі.

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 ваг. %. 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, визначалася за графіком ізотерми адсорбції в місці виходу кривої на площадку (рис. 1). Значення її дорівнює 1.5 ммоль/г.

При синтезі уретанвмісного модифікатора, а саме олігоуретаномоній хлориду (ОУАХ), використовували N-метилдіетаноламін (НМДЕА) [Aldrich], 1,6-гексаметилен-діізоціанат (ГМДІ) [Aldrich]. Ізопропіловий спирт переганяли в присутності безводного хлориду кальцію, використовували фракцію з температурою кипіння 82 °С.

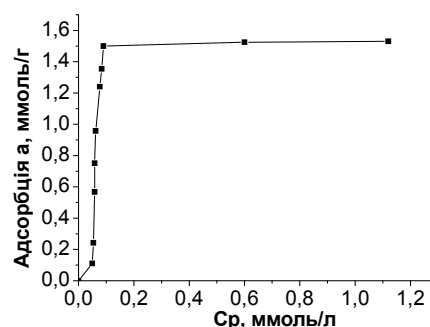


Рис. 1. Ізотерма адсорбції індикатора МБ на Na-формі ММТ

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 CuK_α -випромінюванні (потужність 30 кВт/40 мА), монохроматизованому Ni-фільтром, при 20 ± 2 °С.

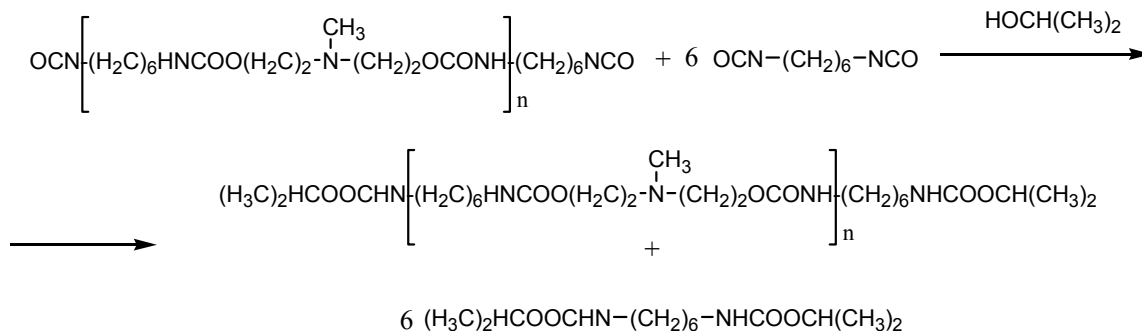
Відстань (d) між шарами в частках модифікованого монтморилоніту визначали з рівняння Брегга:

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

де n – порядковий номер дифракційного максимуму на дифрактограмі (приймається $n=1$), λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α $\lambda=0.154$ нм), θ – кут розсіяння рентгенівських променів, град.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

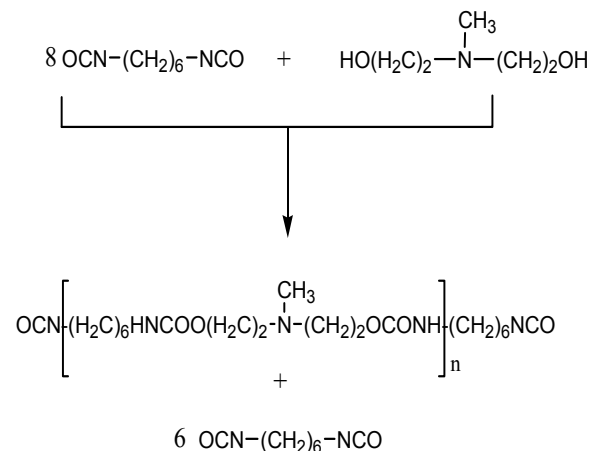
Синтез ОУАХ здійснювався у три стадії. На першій відбувалась взаємодія НМДЕА з восьмикратним надлишком ГМДІ. Надлишок



Ізопропіловий спирт на другій стадії синтезу є одночасно реагентом і розчинником.

На третій стадії отримували розчин ОУАХ з визначеною концентрацією азоту. Концентрацію азоту визначали титруванням проб отриманої на другій стадії суміші 0.1 н. розчином НСІ. Отримання розчину ОУАХ здійснювали шляхом додавання розчину отриманих на другій стадії сполук в ізопропіловому спирті до великого об'єму

ГМДІ використовували з метою отримання продуктів з мінімальною молекулярною масою:

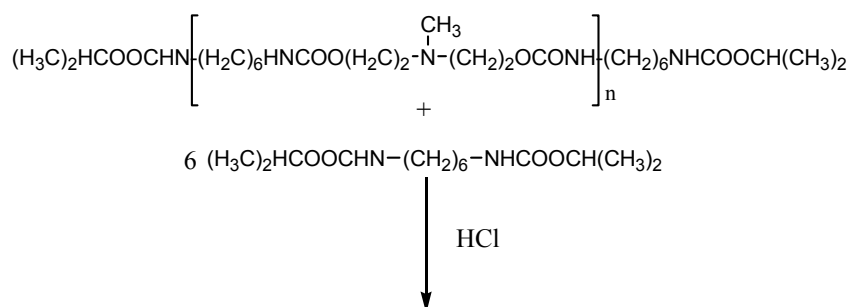


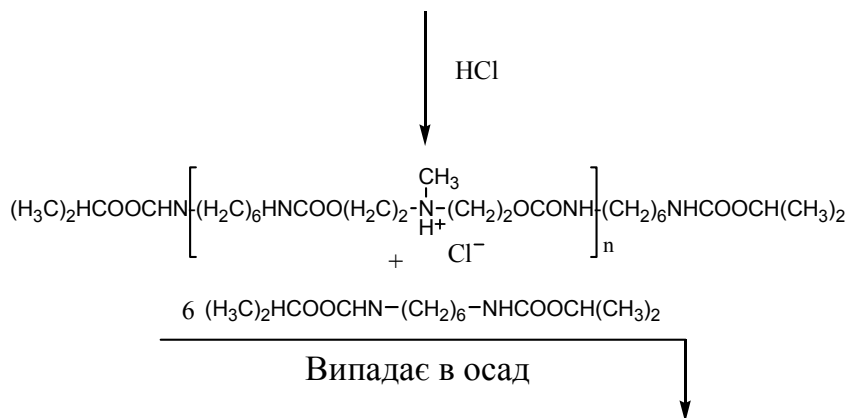
де коефіцієнти $n = 1 - 3$.

На другій стадії відбувався процес взаємодії ізоціанатних груп, у складі всіх сполук, з надлишком ізопропілового спирту:

розчину НСІ заданої концентрації. Розчин НСІ заданої концентрації готували з 0.1 н. розчину НСІ та дистильованої води. Продукт взаємодії ГМДІ з ізопропіловим спиртом у водному середовищі випадає в осад, а нейтралізовані НСІ азотовмісні сполуки є розчинними у воді і можуть використовуватись як модифікатор ММТ.

Процеси, що відбуваються на третій стадії синтезу ОУАХ можна проілюструвати таким чином:





Утворений осад продукту взаємодії надлишку ГМДІ з ізопропанолом відфільтровували за допомогою паперового фільтру і отримували чистий розчин третинних амонієвих солей ОУАХ із заданою концентрацією (4.7 г-екв/л).

Модифікування ММТ здійснювали додаванням до суспензії Na-ММТ розчину ОУАХ з 30 %-им надлишком відносно розрахованої обмінної ємності Na-ММТ. Після додавання розчину ОУАХ утворену суміш розводили дистильованою водою до співвідношення 1 г ММТ на 500 мл води. При додаванні розчину ОУАХ до суспензії ММТ спостерігалася миттєва коагуляція частинок ММТ і утворення білого осаду. Модифікування здійснювалось протягом двох діб, після чого осад модифікованого ММТ відфільтровували, сушили у шафі при 60 °С до постійної ваги та роздрібнювали з початку в агатовій ступці, а потім у кулевому млині.

Для оцінки вмісту органічної складової модифікованого ММТ було проведено термогравіметричне дослідження останнього (таблиця).

Таблиця. Вміст органічної складової ММТ модифікованого ОУАХ

Адсорбція модифікатора, ммоль/г	Теоретичний вміст модифікатора, мас. %	Вміст органічної складової за даними ТГ аналізу, %
1.5	42	40

Дані ТГА ілюструють те що вміст органічної складової становить близько 40 %, що практично відповідає його теоретичному вмісту.

Рентгенографічні дослідження показали (рис. 2), що монтморилоніт, модифікований уретанвмістним модифікатором, має значно більшу міжшарову відстань ($d_{001} = 2$ nm), ніж вихідна натрієва форма ММТ ($d_{001} = 1.15$ nm).

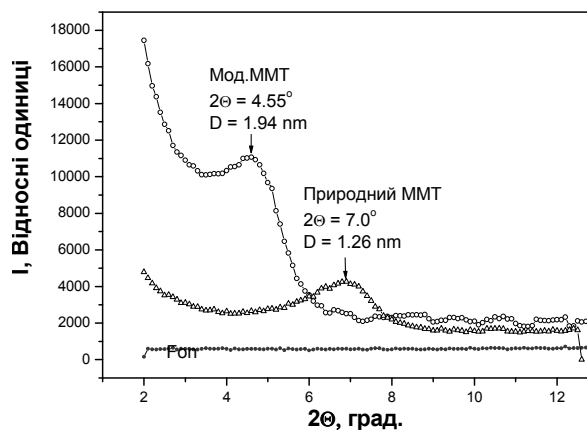


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків природного та модифікованого ОУАХ ММТ

Дослідження набрякання 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.

Проведені рентгенографічні дослідження нанокompозитів на основі поліуретансечовини (ПУС) з модифікованим ОУАХ ММТ, модифікованого ММТ і механічної суміші модифікованого ММТ з вихідною полімерною матрицею ПУС (рис. 3). Вони доводять повну і систематичну ексfolіацію нанопоповнювача в полімерній матриці ПУС, про це свідчить відсутність піка поглинання характерного для модифікованого ММТ, у всіх зразках

наноккомпозитів із вмістом останнього від 0.5 до 5 мас. %. Крива поглинання механічної суміші полімеру з модифікованим ММТ має пік поглинання інтенсивності випромінювання в значенні ($2\theta = 4.55$), що характерно для модифікованого ММТ. Це свідчить, що полімерна матриця сама по собі не впливає на поглинання характерної для модифікованого ММТ інтенсивності випромінювання.

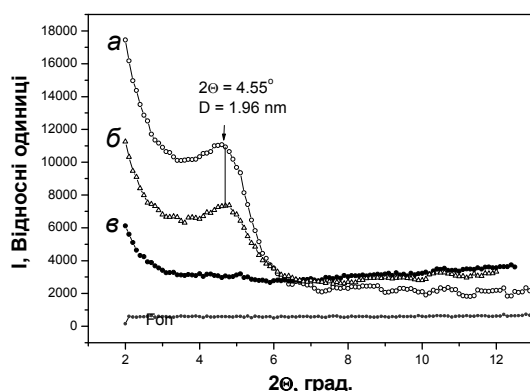


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків модифікованого ММТ (а), механічної суміші полімерної матриці з модифікованим ММТ (б), наноккомпозита з модифікованим ММТ 5 мас. % (в)

Випробування полімерної матриці та трьох зразків наноккомпозитів на її основі з концентрацією модифікованого ОУАХ ММТ – 0.5; 2.5; 5 мас. % на розтяг показало, що при вмісті ММТ 0.5 мас. % спостерігається збільшення розривної міцності на 40 % від показника вихідного ПУС. При збільшенні вмісту ММТ до 2.5 мас. % спостерігається зниження розривної міцності по відношенню до зразка з вмістом 0.5 мас. %, але цей показник перевищує вихідну ПУС матрицю на 25 %. Наноккомпозит із вмістом ММТ 5 мас. % практично втрачає міцність (рис. 4).

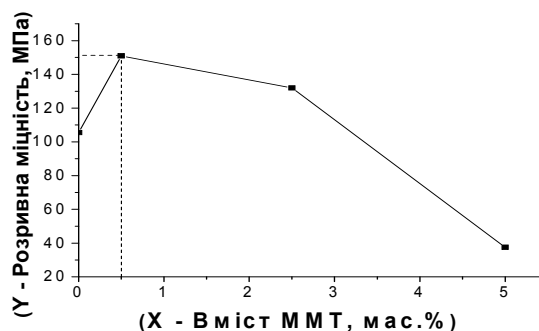


Рис. 4. Залежність розривної міцності від вмісту модифікованого ОУАХ ММТ в наноккомпозиті

ВИСНОВКИ

З метою створення наноккомпозитів на основі поліуретанів, поліамідів та інших полярних полімерів вперше розроблено спосіб модифікування монтморилоніту уретанвмісним модифікатором. Одержаний нами модифікований ОУАХ ММТ призначений для формування наноструктурованих композитів на основі полімерів, що мають в своєму складі полярні групи, з метою отримання полімерних композитів з високими фізико-механічними показниками.

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 водневих зв'язків. Рентгенографічним методом встановлено повну екслоліацію модифікованого ОУАХ ММТ в полімерній матриці ПУС, що свідчить про високий ступінь спорідненості нового нанонаповнювача з полімерною матрицею.

Модифікований ОУАХ ММТ підвищує міцність полімерної матриці на 40 % при досить невеликій концентрації (0.5 %), і відповідно має велике практичне значення для виробництва поліуретанових плівкових матеріалів з високими експлуатаційними показниками.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Sinha R.S., Masami O.* Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // *Prog. Polym. Sci.* –2003. – V. 28. – 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., Zehouily K., Keller L. et al.* Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing // *J. Mater. Sci.* – 2002. – V. 37. – P. 4831–4838.
5. *Alexandre M., Dubois P.* Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation,

- properties and uses of a new class of materials // Mater. Sci. En. – 2000. – N 28. – P. 1–15.
6. Патент 37346 Україна МПК7 B28 C 3/00, C 01 C/18. Спосіб одержання органічно модифікованого шаруватого силікату / Савельєв Ю.В., Гончар О.М., Литвяков В.І., Серов В.Г. – № 200807684; Бюл. № 22. – 4 с.
 7. Патент Україна МПК B28C3/00, C07C211/00. Спосіб одержання органічно модифікованого монтморилоніту / Савельєв Ю.В., Гончар О.М. – № u2012 04740; Заявл. 17.04.2012, Рішення про видачу №19725/ЗУ/12, 10.09.2012.
 8. Патент Україна МПК C 07 C 211/13. Олігоуретанамонію хлорид як поверхнево-активна речовина / Савельєв Ю.В., Гончар О.М. – № u2012 04738; Заявл. 17.04.2012. Рішення про видачу №19724/ЗУ/12, 10.09.2012.
 9. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. – Киев: Наукова думка, 1982. – 296 с.

Надійшла 19.11.2012, прийнята 25.02.2013

Модифицирование монтмориллонита олигоуретанаммоний хлоридом для получения нанокompозитов с полиуретанами

А.Н. Гончар, Ю.П. Гомза, Ю.В. Савельєв

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

С целью создания нанокompозитов на основе полиуретанов, полиамидов и других полярных полимеров впервые разработан способ модифицирования монтмориллонита уретансодержащим модификатором. Полученный модифицированный монтмориллонит предназначен для формирования наноструктурированных композитов на основе полимеров, имеющих в своем составе полярные группы, с целью получения полимерных композитов с высокими физико-механическими показателями. Новый модификатор обеспечивает высокое сродство монтмориллонита с полимерной матрицей за счет возможности образования водородных связей. Установлены полная эксфолиация монтмориллонита в полиуретановой матрице и повышение прочности полимерного нанокompозита по сравнению с полиуретановой матрицей на 40 % при незначительной концентрации монтмориллонита (0.5 %).

Modification of montmorillonite with oligourethane ammonium chloride for preparation of polyurethane nanocomposites

A.N. Gonchar, Yu.P. Gomza, Yu.V. Savelyev

*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 polyurethanes, polyamides and other polar polymers, a method of modification of montmorillonite with urethane-containing modifier has been first developed. Modified montmorillonite obtained is designed to form nanostructured composites based on polymers with polar groups, in order to obtain polymer composites with high physical and mechanical properties. New modifier ensures the high affinity of the montmorillonite with polymer matrix due to formation of hydrogen bonds. The complete exfoliation of the montmorillonite in the polyurethane matrix and increase of the strength of the polymer nanocomposite compared to the polyurethane matrix by 40 % at a relatively low concentration of montmorillonite (0.5 %) have been shown.