

Г.М. Старух¹, В.Л. Будзінська²

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ, СИЛКАТУ НАТРІЮ ТА Zn-Al ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: starukh_galina@ukr.net

² Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

Метою даної роботи було створення органо-неорганічних композитів (ОНК) поліуретану, що містять силікат натрію та Zn-Al шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ). Органічною матрицею було вибрано макродіізоціанат (МДІ) на основі простого олігоетеру – олігооксипропіленгліколю (ООПГ) $M_w = 1052$. При синтезі МДІ ізоціанатним компонентом слугував толуїлендіізоціанат (ТДІ). Мольне співвідношення ООПГ:ТДІ складало 1:2. Вміст ізоціанатних груп у МДІ складав ≈ 3.6 мас. %. Синтез органо-неорганічних композитів у вигляді плівок було проведено шляхом введення розчину Zn-Al ШПГ в силікат натрію з наступним додаванням до реакційної суміші МДІ при постійному перемішуванні за кімнатної температури. Композиції отримували при співвідношенні неорганічної складової до органічної як 40:60 масових часток (мас. ч.) відповідно. Встановлено, що введені Zn-Al ШПГ хімічно не зв'язуються з складовими ОНК а відіграють роль модифікатора-наповнювача. Рентгенографічні дослідження показали, що при введенні модифікатора формується однорідна аморфна система. Вивчення фізико-механічних характеристик створених ОНК показало, що введення Zn-Al ШПГ приводить до зменшення міцності при розтягуванні, що супроводжується одночасним збільшенням подовження при розтягуванні зразків ОНК. Очевидним поясненням змін фізико-механічних характеристик створених ОНК є те, що введення Zn-Al ШПГ приводить до зміни міжфазної взаємодії силкату натрію з полімерною матрицею, що визначає структуру цих композитів, а отже, і механічні характеристики. Було встановлено підвищення показників сорбційної ємності води створених композитів. Розробка наноматеріалів для застосування як наповнювача поліуретанів є перспективним напрямком досліджень, оскільки ці композити можуть бути використані як захисні покриття для залізобетонних конструкцій.

Ключові слова: органо-неорганічні композити, поліуретан, Zn-Al шаруваті подвійні гідроксиди

ВСТУП

Розробка наукових основ одержання нанокompозитів на основі полімерів та неорганічних сполук має принципове значення: вона дозволяє значно розширити коло полімерних матеріалів і різноманітність їхніх властивостей вже на основі створених полімерів, які випускаються промисловістю. Природно, що коли виникає потреба в матеріалі з новим комплексом властивостей, синтез нових полімерів і розвиток їхнього виробництва – це шлях дуже складний, довгий і економічно витратний. Фізична модифікація існуючих полімерів, їхня комбінація з речовинами іншої хімічної природи, іншої структури – це один з перспективних шляхів вирішення проблеми.

Сучасні дослідження, що пов'язані зі створенням органо-неорганічних композитів (ОНК), набувають чималого розвитку. ОНК – це матеріали, що поєднують у своєму складі органічні та неорганічні блоки різної хімічної будови та природи. Як правило, ОНК проявляють синергізм властивостей (механічних, термічних, електричних, магнітних, оптичних) вихідних компонентів, що веде до значного покращення характеристик кінцевих систем. Властивості таких композитів залежать від природи і відносного вмісту органічного і неорганічного компонентів, а також від експериментальних умов проведення синтезу. Так, швидкість перебігу реакцій при формуванні ОНК впливає на особливості формування структури, яка визначає властивості кінцевих матеріалів.

Фізико-хімічні властивості таких композитів можна варіювати шляхом введення різних функціональних реагентів і (або) наповнювачів різної природи, які забезпечують можливість регулювати процес формування структури нанокompозиту.

Застосування глини як наповнювачів для полімерів почало активно досліджуватися після представлення результатів дослідників Toyota Central Research, які продемонстрували значно кращі механічні властивості полімерних нанокompозитів на основі капрону та монтморилоніту [1]. Введення неорганічних наповнювачів обумовлює підвищення міцності та відносного подовження при розтягуванні ОНК внаслідок малої відстані між частинками та переходу великої частини полімерної матриці біля їх поверхні у міжфазну область, з наступною зміною морфології, що дозволяє нанокompозитам зберігати свою макроскопічну однорідність. Як неорганічні біфункціональні реагенти, які одночасно реагують з органічною та неорганічною складовими, утворюючи гібридну структуру ОНК, застосовують силікатні глини [2], алкоксидні похідні кремнію [3], силікат натрію [4]. Введення силікату натрію (СН) в полімерну матрицю дозволяє отримати композити з високими характеристиками міцності, відносною дешевизною, негорючістю. Великий інтерес дослідників привертають ОНК, в яких як наповнювачі застосовують шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ). Нанокompозити полімер/ШПГ проявляють покращені механічні та термічні властивості, знижену газопроникність та стійкість до загоряння, що обумовлено ефективним розподілом шарів ШПГ в полімерній матриці [5–7].

Ламелярна структура та аніон-обмінні властивості роблять привабливими ШПГ для різноманітних технологічних застосувань як іонообмінників, адсорбентів, фармацевтичних стабілізаторів, прекурсорів каталізаторів [8, 9]. ШПГ – це синтетичні аніонні глини, загальна формула яких $[Me^{2+}_m Me^{3+}_n (OH)_{2(n+m)}]^{m+} [A^{x-}]_{m/x} \cdot y \cdot H_2O$. Поверхня ШПГ є позитивно зарядженою внаслідок ізоморфного заміщення катіонів Me^{2+} на катіони Me^{3+} . Позитивний заряд поверхні компенсують аніони (A^{x-}), які знаходяться в міжшаровому просторі ШПГ.

Широкий вибір катіонів та аніонів дозволяє підібрати таку матрицю, яка б задовольняла комплексу вимог до хімії поверхні, сорбційних та каталітичних властивостей матеріалу [8–10].

Метою нашої роботи було створення органо-неорганічних нанокompозитів, що містять силікат натрію та Zn-Al ШПГ, дослідження фізико-механічних властивостей кінцевих матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез полімерних композитів.

Органічною матрицею було вибрано макродіізоціанат (МДІ) на основі простого олігоетеру – олігооксипропіленгліколю (ООПГ) $M_w = 1052$. При синтезі МДІ ізоціанатним компонентом слугував толуїлендіізоціанат (ТДІ, суміш 2,4- и 2,6-ізомерів зі співвідношенням 65:35). Мольне співвідношення ООПГ:ТДІ складало 1:2. Вміст ізоціанатних груп у МДІ складав ≈ 3.6 мас. %.

Як неорганічну складову використовували водний розчин силікату натрію, оскільки саме ця сіль кремнієвої кислоти, що також має назву «рідке скло», відома своєю нетоксичністю, гарною в'язкістю, адсорбційними властивостями та економічністю використання. Силікат натрію (СН) загального складу $nNa_2O \cdot mSiO_2 \cdot wH_2O$ мав силікатний модуль (співвідношення $m:n$) 3.1 та масову частку вільної води 52 %.

Синтез ШПГ здійснювали методом співсадження відповідно до процедури, описаної у роботі [11]. Вихідними речовинами слугували $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, тверді NaOH та Na_2CO_3 . Було приготовано два водних розчини: 200 мл розчину солей із загальною концентрацією іонів металів 0.6 М (Zn:Al=2:1) та 200 мл розчину, який містив Na_2CO_3 (0.5 М) та NaOH (1.5 М). Два розчини приливали одночасно у рівних кількостях до колби місткістю 1 л при інтенсивному перемішуванні протягом 30 хв. Після додавання компонентів вміст колби перемішували протягом 6 год при 80 °С. Осад фільтрували і промивали до нейтрального рН. Після цього висушували при 100 °С протягом 6 год. Було отримано карбонатну форму Zn-Al ШПГ, співвідношення Zn:Al = 2:1.

Синтез органо-неорганічних композитів у вигляді плівок було проведено шляхом

введення розчину Zn-Al ШПГ в силікат натрію з наступним додаванням до реакційної суміші МДІ при постійному перемішуванні за кімнатної температури на мішалці при швидкості 50 об/хв. В подальшому плівки залишали на тефлоновій підкладці для повного затвердіння. Композиції отримували при співвідношенні неорганічної складової до органічної як 40:60 масових часток (мас. ч.) відповідно. В композити вводили розчин Zn-Al ШПГ відповідної концентрації у кількості 0.5 мас.ч. від загальної маси композиту.

Ширококутові рентгенографічні дослідження полімерних композитів проводились на дифрактометрі ДРОН-2.0. Використовували випромінювання мідного аноду, яке фільтрувалося за допомогою нікелевої фольги. При цьому використовували джерело високої напруги «ИРИС-7» в режимі: напруга 40 кВ, струм 40 мА. Інтенсивність розсіювання рентгенівського випромінювання вимірювали сцинтиляційним детектором в режимі автоматичного крокового сканування з інтервалом 0.2 градуси в діапазоні кутів розсіювання від 3 до 35 градусів. Зразки композитів для рентгенографічних досліджень були подрібнені до високодисперсного стану (10–80 мкм), їх поміщали в кювету завтовшки 300 мкм з віконцями із лавсану завтовшки 17 мкм. Розмір кристалів оцінювали за уширенням піку із застосуванням рівняння Шерера ($D = 0.89\lambda / (1 \cos \theta)$, де D – розмір кристаліту, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, θ – кут дифракції, l – ширина на напіввисоті (FWHM)).

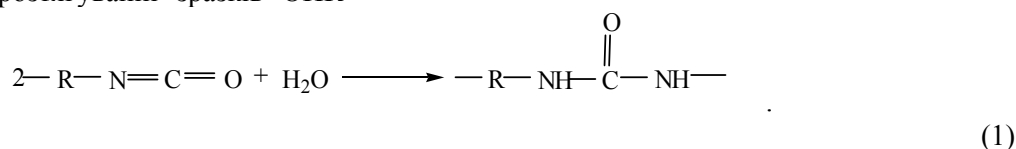
Визначення міцності і відносного подовження при розтягуванні зразків ОНК

проводили відповідно ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 при швидкості 50 мм/хв.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

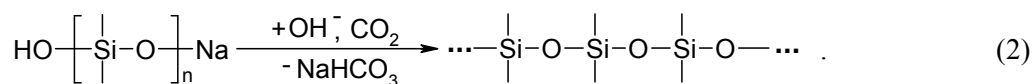
Синтез запропонованих в даному дослідженні ОНК базувався на модифікації розробленої нами базової системи СН – ізоціанатний форполімер [12, 13] з допомогою Zn-Al ШПГ. Базову систему, яка в даному дослідженні розглядається як модельна для порівняння, отримували при співвідношенні 40 ваг. % СН та 60 ваг. % МДІ. Раніше було встановлено [13], що саме за такого співвідношення компонентів вдається отримати ОНК з найкращими експлуатаційними параметрами, а саме міцністю при розтягуванні та деформаційними показниками. Zn-Al ШПГ вводилися в базову (модельну) систему в кількості 0.5 мас.ч. в розчині тетрагідрофурану концентрації 15 %. Саме за таких співвідношень вдається отримати ОНК у вигляді прозорих плівок без вкраплень та спінення. Експериментально було встановлено, що при введенні більшої кількості Zn-Al ШПГ в систему ОНК відбувається миттєва конденсація СН з подальшим склуванням суміші.

Важливо було дослідити хімізм формування ОНК. Під час формування ОНК в системі за складним механізмом відбувається ряд паралельно-конкуруючих реакцій. По-перше, в системі відбувається реакція сечовиноутворення, під час якої витрачається максимальна кількість вільної води, що присутня в силікаті натрію, згідно схеми реакції (1):



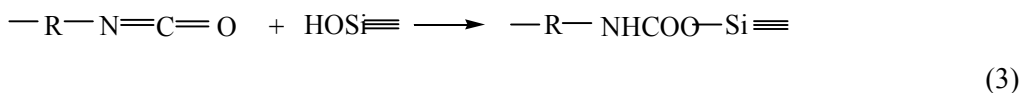
За рахунок втрати води та утворення гідрокарбонату натрію в системі силікату

порушується рівновага [14], що приводить до поліконденсації силікату натрію (реакція 2.



За певних умов також можливим є перебіг реакції між органічною та неорганічною складовими композиту з утворенням

поліуретансилікатів [4], відповідно до схеми реакції 3:



Загалом продуктом реакції між СН та МДІ є суміш продуктів 1–3, їхнє співвідношення визначається кількістю кожного із компонентів, що вступає в реакцію.

Орієнтуючись на роботи, проведені раніше [4], слід було очікувати, що модифікування неорганічної складової приведе до зміни співвідношення кількості поліуретансечовини та продукту реакції між неорганічною та органічною складовими. Було проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження композиту СН+МДІ (40 % мас.ч. + 60 % мас.ч. відповідно) та композиту, що містить Zn-Al. Для обох композитів спостерігаємо смуги характерні для поліуретансечовинної системи. Так, в ІЧ-спектрі (рис. 1) спостерігаємо смуги

поглинання при 1225 та 1727 cm^{-1} , що характеризує коливання уретанових зв'язків. При цьому інтенсивно прописуються смуги поглинання сечовинних фрагментів різної конформації – 1540 cm^{-1} , та етерних – 1370 cm^{-1} . Інтенсивна смуга поглинання при 1085 cm^{-1} характеризує коливання зв'язків типу Si-O-Si, та Si-O-C, що утворюються внаслідок взаємодії між неорганічною та органічною складовими композиту. Також у спектрах композитів спостерігаємо широку смугу при 3300 cm^{-1} , яку можна віднести до ОН-груп, зв'язаних водневим зв'язком. Наявність великої кількості води, яка присутня у СН, приводить до формування водневих зв'язків у системі під час формування композиту.

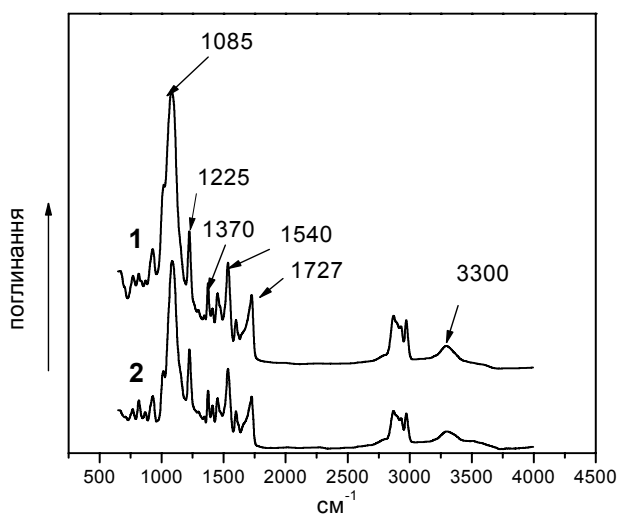


Рис. 1. ІЧ спектри композиту СН+МДІ (40 % мас.ч. + 60 % мас.ч. відповідно) – 1 та композиту СН + Zn-Al ШПГ + МДІ – 2

Як видно з рис. 1, при введенні Zn-Al ШПГ крива поглинання суттєво не відрізняється від спектру СН+МДІ (рис. 1, крива 2). Це вказує на те, що введений гідроталькіт хімічно не взаємодіє з полімерною складовою, а скоріше відіграє роль наповнювача. Хоча не виключене

утворення водневих зв'язків між полярними групами МДІ та гідроталькіту.

Введення Zn-Al ШПГ впливає на формування структури кінцевого композиту, тому для встановлення впливу модифікатора на кінцеву структуру нанокompозиту було проведено рентгенографічні дослідження. На

рис. 1 наведені рентенограми вихідних та кінцевих продуктів реакції МДІ+СН+Zn-Al ШПГ. Положення дифракційних піків Zn-Al ШПГ (рис. 2, крива 1) відповідають стандарту 00-038-0486 – ZnAl карбонат гідроксид гідрат. За даними дифрактограмами були розраховані параметри елементарної гексагональної комірки кристала ШПГ та відстань між шарами l , яка була визначена як різниця між значеннями базальної міжплощинної відстані d_{003} та товщини шару бруситу (4.8 \AA) [9]. Ці параметри (табл. 1) узгоджуються з параметрами елементарної гексагональної комірки кристала Zn-Al ШПГ, представленими в літературі [9]. Розрахована відстань між шарами ШПГ, l відповідає карбонатвмісним ШПГ [9]. Розмір кристалітів в напрямку кристалів 003 та 110 становить $\sim 20 \text{ нм}$, що свідчить про нанорозмірність синтезованих Zn-Al ШПГ.

Крива розсіювання СН (рис. 2, крива 2) являє собою дифрактограму, що характерна

для сполук з низьким ступенем кристалічності. Найбільш інтенсивний кристалічний рефлекс проявляється при куті розсіювання близько 14° . На дифрактограмі спостерігаються також слабкі за інтенсивністю рефлекси при кутах розсіювання: $16.8, 21.5, 25.4, 28, 32, 33, 36.5$ та 38° . Наноккомпозит на основі МДІ (рис. 2, крива 3) характеризується дифрактограмою аморфного типу, на якій відсутні будь-які ознаки кристалічних рефлексів. Ми можемо спостерігати лише широкий пік при $2\theta \approx 20^\circ$, що є характерним для аморфних композитів. Отже, в присутності МДІ неорганічна складова втрачає кристалічну будову, в результаті формується наноккомпозит з повністю аморфною структурою, яка характерна для багатокомпонентних полімерних систем з «рідинним» типом впорядкованості.

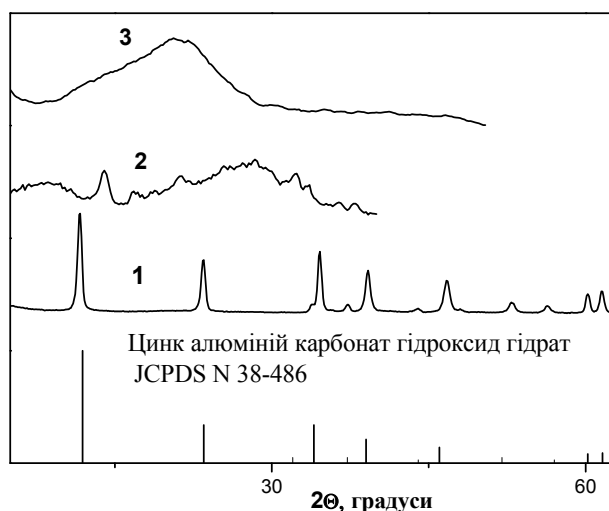


Рис. 2. Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів: 1 – Zn-Al-ШПГ; 2 – СН; 3 – ОНК

Таблиця 1. Структурні параметри Zn-Al ШПГ

$a=2d_{110}, \text{ \AA}$		3.07
$c = 3d_{003}, \text{ \AA}$		22.8
Базальна міжплощинна відстань $d_{003}, \text{ \AA}$		7.6
Відстань між шарами $l, \text{ \AA}$		2.8
Розміри кристалітів, \AA	d_{003}	172.0
	d_{110}	198.0

Експлуатаційні властивості ОНК на основі МДІ і силікату натрію пов'язані як з численними паралельно-конкуруючими реакціями, що перебігають при створенні композита, так і з особливостями формування просторової структури. Слід було очікувати, що утворені ОНК, які містять Zn-Al ШПГ, повинні мати кращі фізико-механічні властивості в порівнянні з базовим композитом. Дослідження фізико-механічних характеристик створених ОНК показало, що введення Zn-Al ШПГ приводить до зменшення міцності при розтягуванні, але з одночасним збільшенням подовження при розтягуванні зразків ОНК.

Як відомо [16], модифікація полімерної матриці приводить до погіршення експлуатаційних властивостей кінцевого матеріалу. Цілком логічним є те, що введення Zn-Al ШПГ повинно обумовлювати зменшення всіх фізико-механічних

параметрів ОНК. Як видно з даних таблиці 2, для нашої системи ми не спостерігаємо такого впливу, навпаки, при модифікації полімерного композиту спостерігаємо збільшення відносного подовження при розтягуванні в порівнянні з композитом без модифікатора. Очевидно, введення Zn-Al ШПГ приводить до зміни міжфазної взаємодії СН з полімерною матрицею [3, 4], що визначає структуру цих композитів, а отже, і механічні характеристики. При формуванні ОНК на основі СН відбувається поліконденсація силікату з утворенням сферичних або ж фібрилярних частинок неорганічного компонента [17], які знаходяться у матриці МДІ. При модифікації СН Zn-Al ШПГ можливе утворення переважно частинок у вигляді фібрил, що обумовлює збільшення показників подовження при розтягуванні.

Таблиця 2. Міцність σ та відносне подовження при розтягуванні L зразків ОНК

Якісний склад композиції	σ_{14} діб, МПа	L_{14} діб, %
СН + МДІ	4.2	430
СН + Zn-Al ШПГ + МДІ	3.4	645

Як зазначалося вище, хімічні процеси, які відбуваються під час формування композиту, та структура сформованого композиту впливають на властивості кінцевого матеріалу. Оскільки ми проводимо модифікацію неорганічної складової, то вважаємо, що отримані ОНК будуть мати вищу сорбційну ємність в порівнянні з чистим поліуретаном. Було проведено дослідження сорбційної ємності синтезованих ОНК відносно води шляхом експозиції зразків композитів у дистильованій воді при кімнатній температурі. Відносну кількість сорбованої води Δm_t , %, за час експозиції t визначали зі співвідношення:

$$\Delta m_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100\% ,$$

де M_t – маса зразка після витримки у воді протягом часу t , M_0 – початкова маса сухого зразка. Отримані результати представлено на рис. 3.

Як видно з рис. 3, поведінка досліджених систем при поглинанні води є однаковою

незалежно від складу ОНК. Попередні дослідження [18] показали, що гідрофільним компонентом в ОНК виступає неорганічна складова – силікат натрію, кількість якого і визначає величину сорбційної ємності кінцевого матеріалу.

Разом з тим, еластичність органічної фази ОНК також впливає на водопоглинання матеріалу. Полімерна частина характеризується високою еластичністю, що пов'язано з лінійною будовою її складової ООПГ та молекулярною масою. Внаслідок цього гідрофільна неорганічна складова повинна збільшувати свій об'єм в процесі сорбції води, що було підтверджено експериментально. Слід зазначити, що при використанні Zn-Al ШПГ як модифікатора силікату натрію сорбційна ємність ОНК дещо нижча, ніж у систем без Zn-Al ШПГ. Такі значення можна пояснити тим, що Zn-Al ШПГ є гідрофобним компонентом і при його введенні до системи МДІ+СН сорбційна ємність композитів дещо нижча.

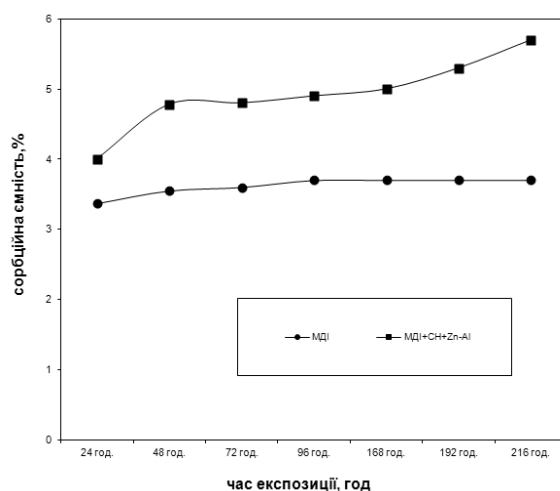


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції води зразками ОНК

ВИСНОВКИ

Створено ОНК на основі макродіізоціанату, силікату натрію та синтетичних шаруватих подвійних гідроксидів. Встановлено, що введені Zn-Al ШПГ хімічно не зв'язуються з складовими ОНК, а відіграють роль модифікатора-наповнювача. Рентгенографічні дослідження показали, що при введенні модифікатора формується однорідна аморфна система.

Поєднання полімерної матриці на основі поліуретану з силікатом натрію та Zn-Al ШПГ обумовлює підвищення показників подовжень при розтягуванні та сорбційної ємності води нанокompозитів. Розробка ОНК із застосуванням Zn-Al ШПГ як наповнювача є перспективним напрямком досліджень, оскільки ці композити можуть бути використані як захисні покриття для залізобетонних конструкцій.

Физико-механические свойства органо-неорганических композитов на основе полиуретана, силиката натрия и Zn-Al слоистых двойных гидроксидов

Г.Н. Старух, В.Л. Будзинская

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, starikh_galina@ukr.net
Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

Целью данной работы было создание органо-неорганических композитов (ОНК) полиуретана, содержащих силикат натрия и Zn-Al слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Органической матрицей был выбран макродиизоцианат (МДИ) на основе простого олигоэфира - олигооксипропиленгликоля (ООПГ) $M_w = 1052$. При синтезе МДИ изоцианатным компонентом служил толуиленидиизоцианат (ТДИ). Мольное соотношение ООПГ: ТДИ составляло 1:2. Содержание изоцианатных групп в МДИ составляло ≈ 3.6 масс. %. Синтез органо-неорганических композитов в виде пленок был проведен путем введения раствора Zn-Al СДГ в силикат натрия с последующим добавлением к реакционной смеси МДИ при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Композиции получали при соотношении неорганической составляющей к органической как 40:60 массовых долей, соответственно. Установлено, что введенные Zn-Al СДГ химически не связываются с составляющими ОНК, а играют роль модификатора-

наполнителя. Рентгенографические исследования показали, что при введении модификатора формируется однородная аморфная система. Изучение физико-механических характеристик созданных ОНК показало, что введение Zn-Al СДГ приводит к уменьшению прочности при растяжении, что сопровождается одновременным увеличением удлинения при растяжении образцов ОНК. Очевидно, объяснением изменений физико-механических характеристик созданных ОНК является то, что введение Zn-Al СДГ приводит к изменению межфазного взаимодействия силиката натрия с полимерной матрицей, определяет структуру этих композитов, а значит, и механические характеристики. Было установлено повышение показателей сорбционной емкости воды созданных композитов. Разработка наноматериалов для применения в качестве наполнителя полиуретанов является перспективным направлением исследований, поскольку эти композиты могут быть использованы как покрытия для железобетонных конструкций.

Ключевые слова: органо-неорганические композиты, полиуретан, силикат натрия, Zn-Al слоистые двойные гидроксиды

Physico-mechanical properties of organo-inorganic composites based on polyurethane, sodium silicate and Zn-Al layered double hydroxides

G.M. Starukh, V.L. Budzinska

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, starukh_galina@ukr.net
Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
48 Kharkiv highway, Kyiv, 02160, Ukraine*

The purpose of this work was to create organo-inorganic composites (ONC) of polyurethane containing sodium silicate and Zn-Al layered double hydroxides (LDH). Macrodiisocyanate (MDI) was selected as an organic matrix on the basis of a simple oligoether - oligooxypropylene glycol (OOPG) $M_w = 1052$. In the synthesis of MDI, an isocyanate component was used as toluene diisocyanate (TDI). Molar ratio of OOPG: TDI was 1: 2. The content of isocyanate groups in MDI was ≈ 3.6 % wt. Synthesis of organo-inorganic composites in the form of films was carried out by introducing a Zn-Al solution of LDH into sodium silicate, followed by addition to the reaction mixture of MDI, at constant stirring at room temperature. The compositions were obtained with a ratio of inorganic component to organic as 40:60 parts by weight. It is found that the Zn-Al LDH are not chemically bound to the components of polymeric hybrids and play the role of the filler. X-ray studies have shown that when a modifier is introduced, a homogeneous amorphous system is formed. The study of the physico-mechanical characteristics of the ONC has shown that the introducing of Zn-Al LDH leads to a reduction in the tensile strength, which is accompanied by a simultaneous increase in elongation at break of organic inorganic specimens. An obvious explanation for the changes in the physical and mechanical characteristics of created nanohybrids is that the introduction of Zn-Al LDH leads to a change in the phase interaction of sodium silicate with a polymer matrix, which determines the structure of these composites, and hence mechanical characteristics. An increase in the absorption capacity of the water for obtained composite materials was found. The development of nanomaterials for use as a polyurethane filler is a promising area of research, since these composites can be used as protective coatings for reinforced concrete structures.

Keywords: organo-inorganic composites, polyurethane, Zn-Al layered double hydroxides

ЛІТЕРАТУРА

1. Okada M., Kawasumi M., Kurauchi T., Kamigaito O. Nylon 6-clay hybride // *Polym. Prepr.* – 1987. – V. 447. – P. 45–50.
2. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Mater. Sci. Eng. R.* – 2000. – V. 28, N 1–2. – P. 1–63.
3. Moreira S.D., Silva C.J., Prado L.A. et al. Development of new high transparent hybrid organic–inorganic monoliths with surface engraved diffraction pattern // *J. Polym. Sci. B.* – 2011. – V. 50, N 7. – P. 492–499.
4. Придатко А.Б., Іщенко С.С., Лебедев Є. В. Фізико-хімічні особливості формування органосилікатних полімерних систем // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем.* – 1998. – Т. 4. – С. 31–32.
5. Kuila T., Srivastava S.K., Bhowmick A.K., Saxena A.K. Thermoplastic polyolefin bas – blend-layered double hydroxide nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68. – P. 3234–3239.
6. Guo S., Zhang C., Peng H., Wang W., Liu T. Structural characterization, thermal and mechanical properties of polyurethane/CoAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via in situ polymerization // *Compos. Sci. Technol.* – 2011. – V. 71. – P. 791–796.
7. Illaik A., Vuillermoz C., Commereuc S., Taviot-Gue'ho C. et al. Reactive and functionalized LDH fillers for polymer // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008 – V. 69, N 5–6. – P. 1362–1366.
8. Zümreoglu-Karan B., Ay A.N. Layered double hydroxides – multifunctional nanomaterials // *Chem. Pap.* – 2012. – V. 66, N 1. – P. 1–10.
9. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // *Catal. Today.* – 1991. – V. 11, N 2. – P. 173–301.
10. Wang O., O'Har D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, N 7. – P. 4124–4145.
11. Starukh G., Oranska O., Rozovik O. Organo/Zn-Al LDH nanocomposites for cationic dye removal from aqueous media // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – V. 11 – P. 228–239.
12. Будзінська В.Л. / Дис. на здобуття наукового ступ к.х.н. – 2003. – 121 с.
13. Лебедев Е.В. Межфазная область в полимер-полимерных системах // *Физико-химия многокомпонентных полимерных систем.* Т. 2. – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 74–100.
14. Айлер Р. Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982. – 1127 с.
15. Іщенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов // *Высокомолекулярные соединения. А.* – 1996. – Т. 38, № 5. – С. 786–791.
16. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – Москва: Химия. – 1997. – 303 с.
17. Іщенко С.С., Будзінська В.Л., Лебедев Є.В., Головань С.В. Властивості і морфологія органо-неорганічних композитів на основі модифікованого силікату натрію та ізоціанатів // *Полімерний журнал.* – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 228–233.
18. Mamunya Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev Ye.V. et al. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components // *Eur. Polym. J.* – 2004. – V. 40, N 10. – P. 2323–2331.

REFERENCES

1. Okada M., Kawasumi M., Kurauchi T., Kamigaito O. Nylon 6-clay hybride. *Polym. Prepr.* 1987. **447**: 45.
2. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. R.* 2000. **28**(1–2): 1.
3. Moreira S.D., Silva C.J., Prado L.A., Costa M., Boev V., Martín□Sanchez J., Gomes M. Development of new high transparent hybrid organic–inorganic monoliths with surface engraved diffraction pattern. *J. Polym. Sci. B.* 2011. **50**(7): 492.
4. Pridatko A.B., Ischenko C.C., Lebedev Ye.B. Physical-chemical peculiarities' of organo-silica polymeric systems formation. *Phyzyka kondensovanyh vysokomolekuliarnykh system.* 1998. **4**: 31. [in Ukrainian].
5. Kuila T., Srivastava S.K., Bhowmick A.K., Saxena A.K. Thermoplastic polyolefin bas – blend-layered double hydroxide nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2008. **68**: 3234.
6. Guo S., Zhang C., Peng H., Wang W., Liu T. Structural characterization, thermal and mechanical properties of polyurethane/CoAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via in situ polymerization. *Compos. Sci. Technol.* 2011. **71**: 791.

7. Illaik A., Vuillermoz C., Commereuc S., Taviot-Gue'ho C., Verney V., Leroux F. Reactive and functionalized LDH fillers for polymer. *J. Phys. Chem. Solids*. 2008. **69**(5–6): 1362.
8. Zümreoglu-Karan B., Ay A.N. Layered double hydroxides – multifunctional nanomaterials. *Chem. Pap.* 2012. **66**(1): 1.
9. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*. 1991. **11**(2): 173.
10. Wang O., O'Har D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem. Rev.* 2012. **112**(7): 4124.
11. Starukh G., Oranska O., Rozovik O. Organo/Zn-Al LDH nanocomposites for cationic dye removal from aqueous media. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. **11**: 228.
12. Budzinska V.L. Ph.D (Chem). Thesis. (Kyiv, 2003). [in Ukrainian].
13. Lebediev E.B. Interfacial area in polymer-polymer systems. In: *Physics-chemistry of multicomponent polymeric systems*. (Kyiv: Naukova dumka, 1986). [In Russian].
14. Iler R.K. *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. (New York: Wiley, 1979).
15. Ischenko C.C., Pridatko A.B., Novikova T.I., Lebediev E.B. Interaction of isocyanate with aqueous solutions of alkali metals. *Vysokomolekuliarnyye soedineniya. A.* 1996. **38**(5): 786. [in Russian].
16. Lipatov Yu.C. *Physical chemistry of filled polymers*. (Moscow: Himiya, 1997). [in Russian].
17. Ischenko C.C., Budzinska V.L., Lebedev Ye.V., Golovan C.B. Properties and morphology of organo-inorganic composites based on modified sodium silicate and isocyanate. *Polym. J.* 2011. **33**(1): 228. [in Ukrainian].
18. Mamunya Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev Ye.V., Pissis P., Kanapitsas A., Boiteux G. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components. *Eur. Polym. J.* 2004. **40**(10): 2323.

Надійшла 10.07.2017, прийнята 24.04.2018