

УДК 678.686:547.491.8:539.2

О.М. Гончар, Ю.П. Гомза, В.І. Штомпель, Ю.В. Савельєв

НАНОКОМПЗИТИ НА ОСНОВІ ІОНОМЕРНОГО ОЛІГОУРЕТАНАКРИЛАТУ ТА МОНТМОРИЛОНІТУ, МОДИФІКОВАНОГО СПОЛУКАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Створено нові наноккомпозити на основі аніоноактивного олігоуретанакрилату та монтморилоніту, модифікованого нами сполуками різної природи. Наноккомпозити створювали розчинним методом в середовищі ксилолу з подальшою фотоініційованою полімеризацією одержаних плівок. Структуру створених наноккомпозитів вивчали рентгенографічним методом і за допомогою методу мікрофотографії. Встановлено, що введення монтморилоніту збільшує розривну міцність наноккомпозитів на 85–90% відносно вихідної полімерної матриці.

Композити та наноккомпозити на основі аніоноактивних олігоуретанакрилатів та шаруватих силікатів привертають значну увагу дослідників. Це обумовлено необхідністю покращення фізико-механічних показників плівкових матеріалів на основі олігоуретанакрилатів із застосуванням досить низьких концентрацій неорганічного наповнювача [1]. Зазвичай, для одержання наноккомпозитів олігоуретанакрилатів з модифікованим монтморилонітом широко використовують модифікування катіонними поверхнево активними речовинами, які мають в своєму складі великий за розмірами ($C_{12}-C_{18}$) аліфатичний фрагмент, що забезпечує гідрофобізацію поверхні мінералу та розшарування пакетів модифікованого мінералу у органічному середовищі [2], або модифікування мінералу амонієвими іонами, які мають реакційноздатні акрилатні та метакрилатні групи, що можуть реагувати з відповідними фрагментами полімеру під час полімеризації [3]. Використання останнього способу модифікування монтморилоніту має такі недоліки, як: недостатня гідрофобізація поверхні мінералу, внаслідок чого погіршується ступінь диспергування монтмо-

рилоніту в олігомерній матриці, що призводить до виникнення дефектів в структурі композиту і, як наслідок, недостатньо високим фізико-механічним показникам.

Метою роботи було створення наноккомпозитів на основі іономерного олігоуретанакрилату та монтморилоніту, модифікованого реакційноздатною сполукою, з метою покращення фізико-механічних властивостей.

Для досягнення мети дослідження треба було вирішити завдання з подолання недоліку, який має останній метод модифікації [2], шляхом сумісного модифікування одночасно двома типами модифікаторів: диметиламонійетилметакрилат хлоридом (ДМАЕМАХ), який має в своєму складі реакційноздатні групи та цетиламонійбромідом (ЦТАБ), що надає органofільності поверхні мінералу і покращує диспергування силікату в органічному середовищі. Такий підхід дозволив одержати мінерал, який має на своїй поверхні реакційноздатні групи та значно краще диспергується в органічному середовищі, у порівнянні з монтморилонітом, модифікованим тільки одним функціоналізованим

аміном [4].

Іономерний олігоуретанакрилат для створення нанокompозитів синтезували на основі політетраметиленгліколю з ММ 1000 (П-1000) та 4,4'-дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ), як іоноген використовували сіль диметилпропіонової кислоти з триетиламіном (ДМПКЧТЭА). Нашими дослідженнями показано, що використання подібного аніоногенного мономеру в сольовій формі дозволяє одержувати поліуретанові іономери з використанням ароматичних діізоціанатів, які мають фізико-механічні вищі від аналогічних іономерів на основі аліфатичних діізоціанатів [5]. Акрилатні групи вводили до складу макромолекули шляхом конденсації ізоціанатних груп олігомеру з гідроксіетилакрилатом (ГЕА). Визначення вмісту ізоціанатних груп у макродіізоціанаті (МДІ) здійснювали зворотним титруванням методом амінного еквівалента. Проходження різних стадій синтезу вивчали за ІЧ-спектрами висушених у вакуумі проб реакційної маси на монокристалі NaCl (зміна інтенсивності смуги поглинання $2280 \text{ см}^{-1} [\nu_{\text{NCO}}]$, як внутрішній стандарт використовували смугу $2860 \text{ см}^{-1} [\nu_{\text{CH}_2}]$).

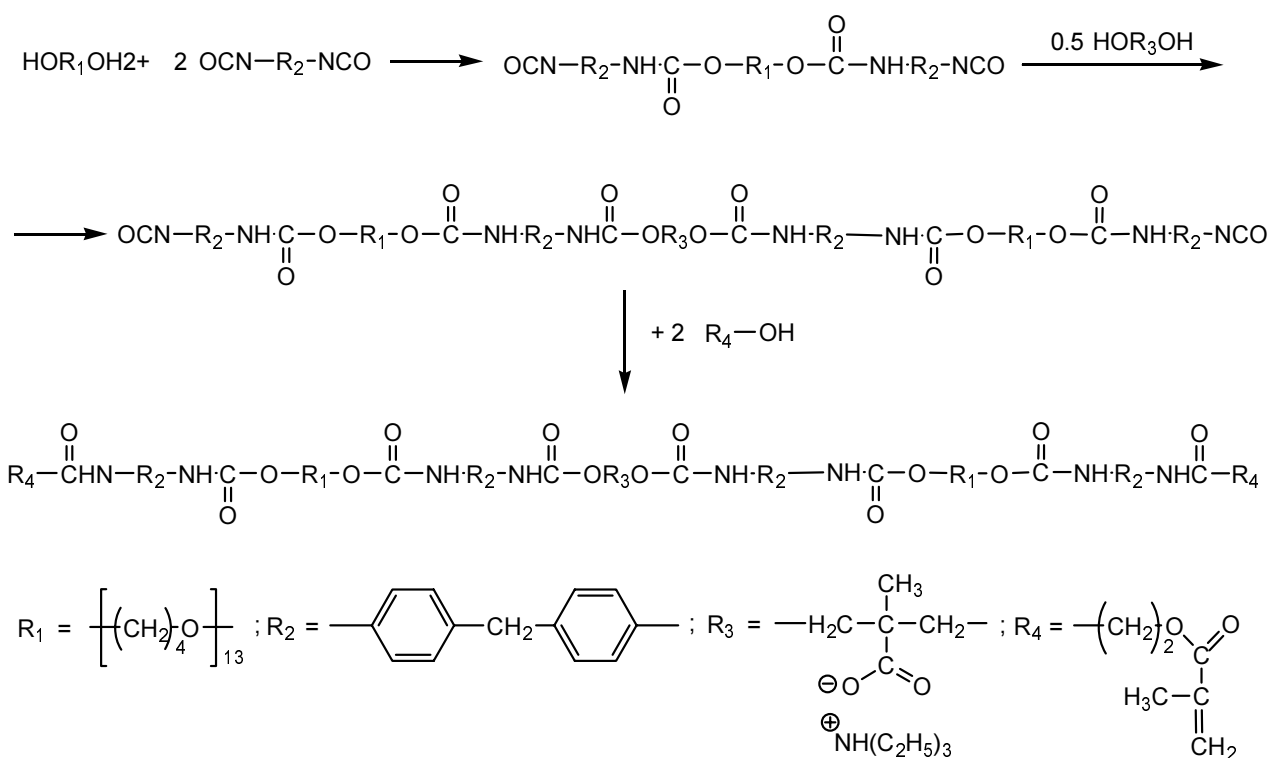
Синтез іономерного олігоуретанакрилату здійснювався багатостадійним методом без видалення проміжних продуктів за схемою.

На першій стадії у середовищі сухого інертного газу синтезували макродіізоціанат (МДІ) на основі П-1000 і ДФМДІ ($\text{NCO}/\text{OH}=2$). На другій стадії відбувалось введення іоногенного фрагменту у вигляді солі ДМПКЧТЭА при співвідношенні ($\text{NCO}/\text{OH}=2$), яку додавали в

ацетоновому розчині. На третій стадії проходила реакція ізоціанатних груп, що залишилися з ГЕА.

Одержання нанокompозитів іономерного олігоуретанакрилату з модифікованим монтморилонітом здійснювали шляхом додавання останнього у розчині ксилолу з вмістом мінералу 2,5 мас. % до маси олігомеру, далі додавали ксилол у розрахунку на одержання розчину композиту з концентрацією олігомеру 35 мас. % та вводили фотоініціатор — феніл 2-пропілол кетон (Дарокур-1173), (3 мас. %). Плівкові матеріали одержаного композиту формували на склі шляхом поступового випаровування органічного розчинника при температурі $+18...+20^\circ\text{C}$ протягом трьох діб та подальшим опроміненням УФ лампою протягом 30 хв в однакових умовах. Остаточні плівкові матеріали досушувались у вакуумі при залишковому тиску 1–3 мм рт.ст. і температурі 50°C до постійної маси.

Дослідження зразків модифікованого монтморилоніту методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів (рис. 1) показало, що монтморилоніт, модифікований ЦТАБ, має більшу міжшарову відстань ($d_{001}=2,21 \text{ нм}$), ніж монтморилоніт, модифікований сумісно ЦТАБ та ДМАЕМАХ ($d_{001}=1,96 \text{ нм}$), а той, в свою чергу, має більшу міжшарову відстань, ніж монтморилоніт, модифікований ДМАЕМАХ ($d_{001}=1,36 \text{ нм}$). Відстань (d_{001}) між шарами в частках модифікованого монтморилоніту визначали згідно з рівнянням Брегга [6]: $d=n\lambda(2\sin\theta_{\text{max}})^{-1}$, де n — порядковий номер дифракційного максимуму на дифрактограмі, приймається $n=1$; λ — довжина хвилі



Схема

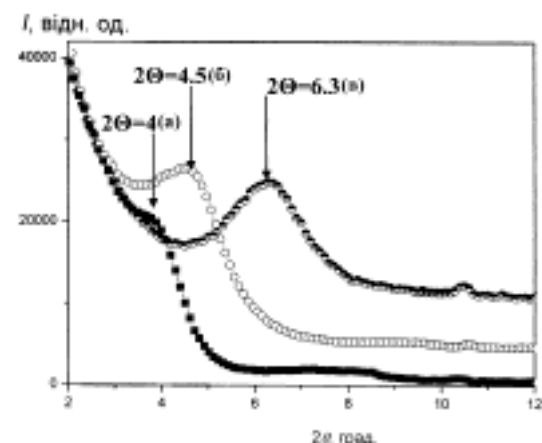


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків монтморилоніту, модифікованого ЦТАБ (а), ЦТАБ та ДМАЕМАХ (б), ДМАЕМАХ (в)

характеристичного рентгенівського випромінювання (для $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=0,154$ нм); θ – кут розсіювання рентгенівських променів, град.

Дослідження зразків нанокompозитів з модифікованим монтморилонітом методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів (рис. 2) показало, що характер модифікування монтморилоніту не впливає на характер ближнього упорядкування фрагментів їх макроланцюгів при трансляції їх у просторі (об'ємі полімерів). У всіх зразках нанокompозитів міжшарова відстань d_{002} збільшується в порівнянні з чистим монтморилонітом. Так, для нанокompозитів з монтморилонітом, модифікованим ЦТАБ, відстань між шарами становить $d_{002}=2,3$ нм, в нанокompозиті з монтморилонітом, модифікованим сумісно ЦТАБ та ДМАЕМАХ, $d_{002}=2$ нм, а у випадку нанокompозиту з монтморилонітом, модифікованим ДМАЕМАХ, $d_{002}=1,4$ нм. Різниця відстані між шарами монтморилоніту різного типу у складі нанокompозитів така ж сама, що і у вихідних зразків модифікованого монтморилоніту. Характер збільшення міжшарової відстані монтморилоніту у складі нанокompозитів свідчить про інтеркаляцією молекул олігомеру в міжшаровий простір часток модифікованого мінералу.

Дослідження фізико-механічних властивостей одержаних нанокompозитів показало, що введення сумісно модифікованого монтморилоніту збільшує міцність на розрив на 90%, порівняно з вихідною полімерною матрицею. Склад та основні фізико-

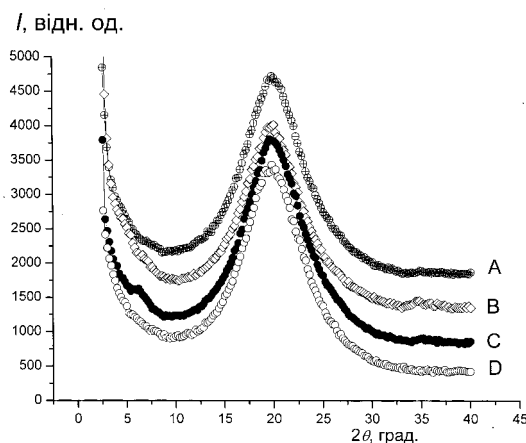


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків композитів на основі олігоуретанакрилатів і монтморилоніту, модифікованого ЦТАБ (А), ЦТАБ та ДМАЕМАХ (В), ДМАЕМАХ (С), полімерної матриці (D)



Рис. 3. Мікрофотографії композитів на основі олігоуретанакрилату і монтморилоніту, модифікованого ЦТАБ та ДМАЕМАХ (а) та ДМАЕМАХ (б) в масштабі 1 см – 100 мкм

механічні показники нанокompозитів зведені в таблиці.

Мікрофотографії зразків нанокompозитів ілюструють той факт, що зразки нанокompозитів з монтморилонітом, модифікованим ДМАЕМАХ, мають включення нерозшарованих частинок монтморилоніту, тоді як монтморилоніт, модифікований сумісно ЦТАБ і ДМАЕМАХ, таких включень не мають (рис. 3). Тому нанокompозит з монтморилонітом, модифікованим ДМАЕМАХ, поступається своїми фізико-механічними показниками.

Таким чином, було створено нанокompозити на основі іономерного олігоуретанакрилату та монтморилоніту, модифікованого одночасно двома типами модифікаторів, вперше запропонованими нами

Склад та основні фізико-механічні показники полімерної матриці та нанокompозитів з модифікованим монтморилонітом

Склад	П-1000, моль	ДФМД, моль	ДМПК, моль	ТЕА, моль	σ , МПа	ϵ , %
ОУА	1	2,01	1,01	1,01	5,8	55
ОУА+ММТ (ДМАЕМАХ), 2,5%	1	2,01	1,01	1,01	9,6	50
ОУА+ММТ (ДМАЕМАХ+ЦТАБ), 2,5%	1	2,01	1,01	1,01	11,2	50
ОУА+ММТ (ЦТАБ), 2,5%	1	2,01	1,01	1,01	9,8	50

способом сумісного модифікування сполуками різної природи для покращення диспергування шаруватого силікату в органічному середовищі, який відрізняється від попередніх тим, що поверхня монтморилоніту модифікується одночасно функціоналізованою сполукою та катіонним ПАР. Це дало змогу значно підвищити фізико-механічні властивості іономерного поліуретанакрилату. Дослідження фізико-механічних властивостей нанокмпозитів на основі сумісно модифікованого монтморилоніту та олігоуретанакрилату, отриманих шляхом фотоініційованої полімеризації, показало, що введення монтморилоніту збільшує розривну міцність на 85–90%. Встановлено, що зразки нанокмпозитів з монтморилонітом, модифікованим ДМАЕМАХ, мають включення нерозшарованих частинок монтморилоніту, тоді як сумісно модифікований монтморилоніт таких включень не має, що пояснює підвищені фізико-механічні показники останнього. Тому нанокмпозит з монтморилонітом, модифікованим ДМАЕМАХ поступається своїми фізико-механічними показниками.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Aqueous dispersion of novel silylated (polyurethane-acrylic hybrid/clay) nanocomposite* / Sankaraiah Subramani, Sung-Wook Choi, Jun-Young Lee, Jung Hyun Kim // *Polymer*. — 2007. — № 48. — P.4691-4703.
2. *Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing* / Decker C., Zahouily K., Keller L., Benfarhi S., Bendaikha T. // *J. of Material Science*. — 2002. — № 37. — P.4831-4838.
3. *Alexandre M., Dubois P.* Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Material Science En.* — 2000. — № 28. — P.1-15.
4. *А.с. МПК⁷ В28 С 3/00, С 01 С/18.* Спосіб одержання органічно модифікованого шаруватого силікату / Ю.В. Савельєв, О.М. Гончар, В.І. Литвяков, В.Г. Серов. — № 200807684; Заявл. 26.06.2008. Друк. 25.11.08. Бюл. № 22. — 4 с.
5. *Перехрест А.И., Гончар А.Н., Савельев Ю.В.* Синтез новых иономерных полиуретанаццисемикарбазидов, содержащих одновременно фрагменты ароматического и алифатического диизоцианатов // *Полимерный журн.* — 2007. — Т.29. — № 3. — С.233-239.
6. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика. — М.: Физматгиз, 1961. — 604 с.

Надійшла до редакції 09.06.2009