



УДК 678.686:547.491.8:539.2

**О. М. Гончар, М. Ю. Соколов, Ю. В. Савельєв**

**Модифікування монтморилоніту  
олігоуретанметакрилатамоній хлоридом для отримання  
нанокмпозитів з поліуретанакрилатами**

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)*

*З метою створення нанокмпозитів на основі поліуретанакрилатів розроблено спосіб модифікування монтморилоніту сполукою, що містить уретанові та метакрилатні групи у своєму складі. Отриманий монтморилоніт призначений для формування наноструктурованих композитів на основі поліуретанакрилатів. Встановлено повну експлоатацію монтморилоніту в поліуретановій матриці та підвищення міцності полімерного нанокмпозита в порівнянні з поліуретановою матрицею у 2,82 раза при концентрації монтморилоніту 3%.*

Одне з найцікавіших і найперспективніших напрямів сучасної науки про полімери та матеріалознавства останніх років — розробка принципів отримання полімерних нанокмпозитів. Полімерні нанокмпозити це — системи, які містять підсилювальні елементи (волокна, пластини тощо) з великою різницею значень довжини та перетину, занурені в полімерну матрицю. Питомі механічні характеристики композитів помітно вищі, ніж у вихідних компонентів. Саме завдяки ефекту посилення нанокмпозити відрізняються від наповнених полімерних систем, в яких роль наповнювача зводиться до здешевлення ціни кінцевого продукту, але при цьому помітно знижуються механічні властивості матеріалу.

Одним із поширених способів створення полімерних нанокмпозитів є введення в полімерну матрицю наночастинок шаруватих силікатів, таких як монтморилоніт (ММТ) [1, 2]. Лінійні розміри неорганічних шарів ММТ дорівнюють близько 200 нм завдовжки і 1 нм завширшки [3]. Завдяки такому співвідношенню площі до товщини ММТ має велику питому поверхню та є носієм наноструктури.

Основна проблема, яку треба розв'язувати при створенні таких матеріалів, це відсутність сумісності неорганічних і органічних компонентів. Проблема сумісності органічної та неорганічної складових вирішується модифікацією ММТ органічною речовиною. Неорганічні катіони у середині прошарків ММТ можуть замінюватись органічними. Хімічна адсорбція органічних катіонів (за механізмом іонного обміну) збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію та додає їй поверхні органофільний характер [1].

© О. М. Гончар, М. Ю. Соколов, Ю. В. Савельєв, 2014

У галузі створення нанокompозитів на основі полярних гетероланцюгових полімерів з органічно-модифікованим ММТ сформувався ряд напрямів: модифікування ММТ 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 одночасного модифікування катіонними ПАР (амонієвими іонами) та реакційноздатними в реакціях поліконденсації і полімеризації сполуками.

У даному повідомленні запропоновано вдосконалення першого способу модифікування ММТ, що полягає у використанні за ПАР третинних амонієвих іонів, які мають у своєму складі уретанові та метакрилатні групи [7, 8]. Відмінність нового підходу у модифікуванні ММТ від відомих полягає в тому, що на противагу застосування класичних ПАР, які складаються з іонної групи та великого аліфатичного фрагмента ( $C_{12}-C_{16}$ ), використовуються синтезовані нами ПАР з уретановими та метакрилатними групами у своєму складі. Модифікований уретанвмісними сполуками ММТ, на противагу ММТ, модифікованого класичними ПАР, може утворювати міцні фізичні та хімічні зв'язки з полімерною матрицею поліуретанакрилатів. Поява водневих зв'язків між модифікованою поверхнею ММТ і макромолекулами поліуретанакрилату сприятиме зменшенню агломерації частинок ММТ під час плівкоутворення, зміцненню зв'язку наповнювача з матрицею, за рахунок чого підвищуються експлуатаційні показники плівкових матеріалів на їх основі.

**Матеріали та методи дослідження.** В роботі використовували Na-форму монтморилоніту, отриману з природного ММТ Асканського родовища. Для отримання Na-форми ММТ (Na-ММТ) готували суспензію природного ММТ в дистильованій воді з вмістом мінералу 5% і кип'ятили впродовж 1 год з карбонатом натрію в співвідношенні 5 мас. ч. карбонату натрію до 100 мас.ч. ММТ. Потім Na-ММТ відокремлювали від розчину карбонату натрію чотириразовим центрифугуванням з промиванням дистильованою водою. Вміст сухої речовини в суспензії Na-ММТ визначали ваговим методом, що становив 4,25%. Отриману суспензію Na-ММТ застосовували для визначення обмінної ємності та отримання модифікованого ММТ.

Обмінну ємність поверхні монтморилоніту, згідно з якою розраховували співвідношення модифікатора до кількості ММТ, визначали за допомогою аналізу 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 не адсорбованою, на 1 г ММТ:

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

де  $V$  — об'єм водного розчину проби, л;  $g$  — маса проби монтморилоніту (визначена за сухим залишком).

Хімічну адсорбцію, що відповідає обмінній іонній ємності ММТ, визначали за графіком ізотерми адсорбції в місці виходу кривої на площину (рис. 1). Її значення

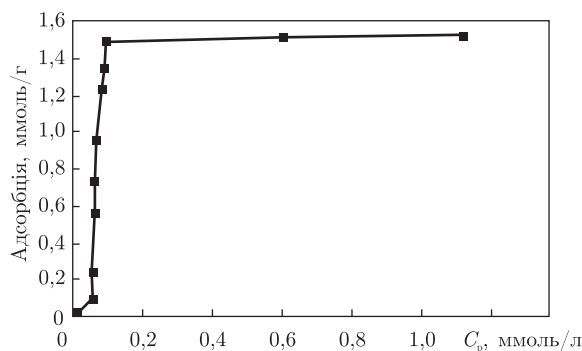


Рис. 1. Ізотерма адсорбції індикатора МБ

дорівнює 1,5 ммоль/г. При синтезі уретанвмісного модифікатора, а саме, олігоуретанметакрилатамоній хлориду (ОУМААХ), використовували N-метилдіетаноламін (НМДЕА) (“Aldrich”), 1,6-гексаметилендіізоціанат (ГМДІ) (“Aldrich”) та гідроксигетилметакрилат (ГЕМА) (“Aldrich”).

Дослідження міжшарової відстані ММТ у складі композита здійснювали методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптичну схему якого побудовано методом Дебая–Шеррера [9]. Рентгенографічні дослідження проводили в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні (потужність 30 кВт/40 мА), монохроматизованому Ni-фільтром, при температурі  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Відстань ( $d$ ) між шарами в частках модифікованого монтморилоніту визначали з рівняння Брегга:

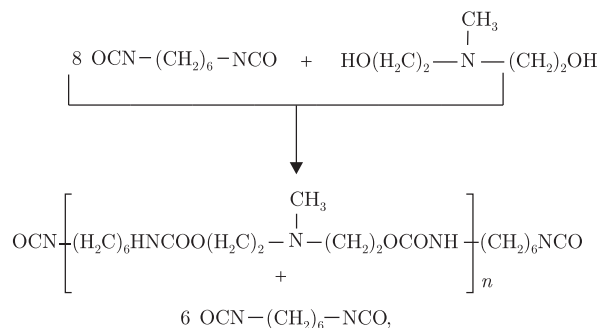
$$d = n\lambda(2 \sin \theta_{\max})^{-1},$$

де  $n$  — порядковий номер дифракційного максимуму на дифрактограмі ( $n = 1$ );  $\lambda$  — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 0,154$  нм);  $\theta$  — кут розсіяння рентгенівських променів, град.

Молекулярну масу і молекулярно-масовий розподіл (ММР) олігомеру визначали методом ексклюзивної хроматографії на рідинному хроматографі ІС-8800 фірми “Дюпон”, етанолом слугував розчин полістиролу в диметилформаміді (ДМФА). Для визначення ММР використовували бімодальні колонки CN-Zorbax.

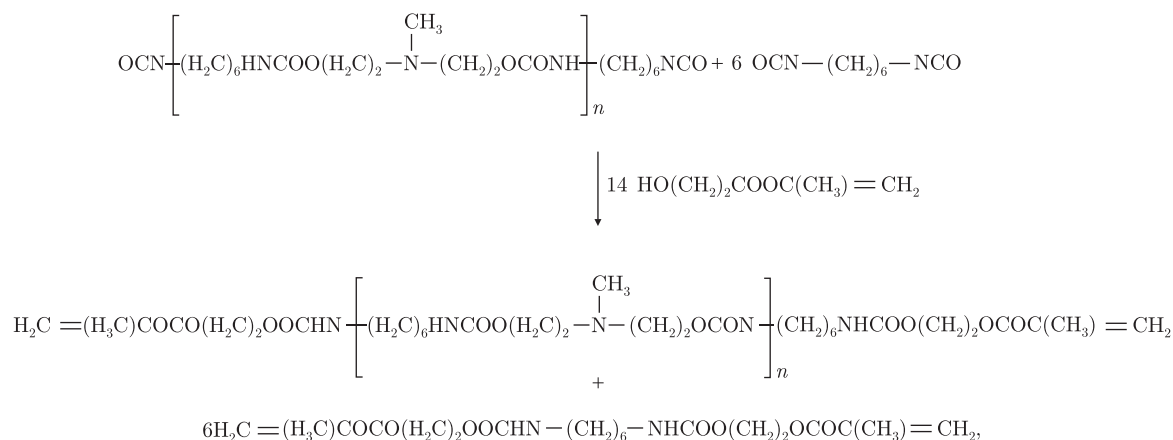
**Результати та їх обговорення.** Синтез ОУМААХ здійснювався в три стадії.

На першій — відбувалась взаємодія НМДЕА з восьмиразовим надлишком ГМДІ. Останній використовували з метою отримання продуктів з мінімальною молекулярною масою:



де  $n = 1,8$ .

На другій — перемішування припиняли та додавали 5 мл ГЕМА. Після цього реакційну масу перемішували впродовж 60 хв при 50 °С. Процес синтезу описується схемою:

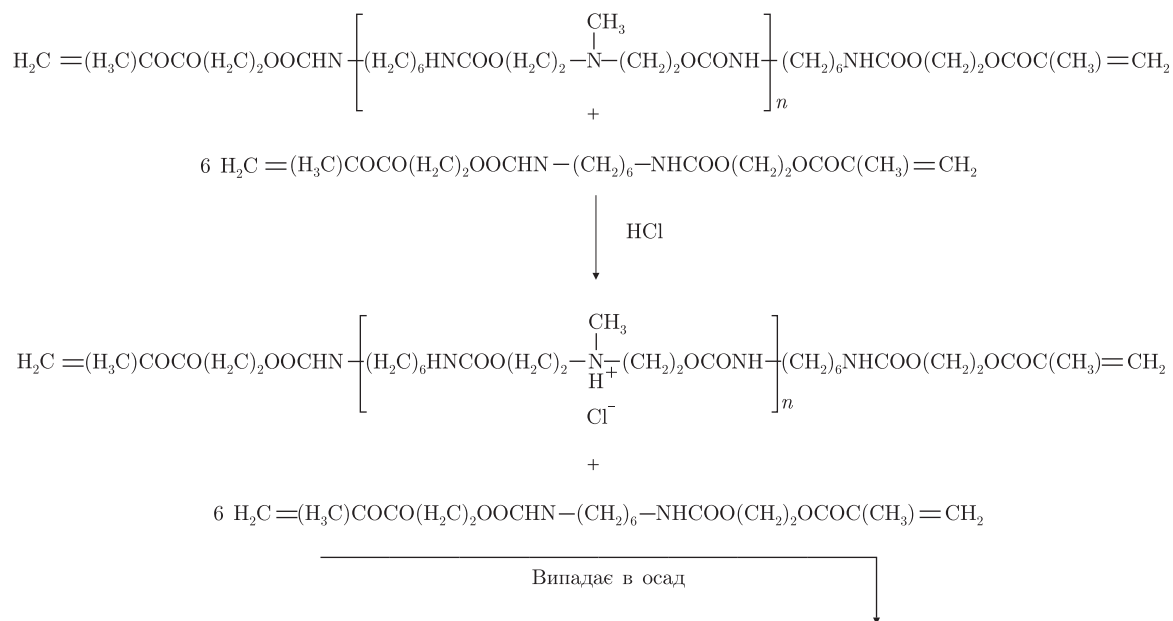


де  $n = 1,8$ .

Отриману суміш розчиняли в етиловому спирті шляхом додавання до неї 20 мл етилового спирту.

На третій — реакційну масу виливали з реактора в посудину ємністю 3 л у приготований водний розчин соляної кислоти з концентрацією 0,051 моль/л. Продукт взаємодії ГМДІ з ГЕМА у водному середовищі випадає в осад, а нейтралізовані НСІ олігоуретанметакрилатаміни утворюють розчинний у воді ОУМААХ.

Процеси, що проходять на третій стадії синтезу ОУМААХ, наведені схемою:



Утворений осад продукту взаємодії надлишку ГМДІ з ГЕМА відфільтровували за допомогою тканинного фільтра та отримували чистий розчин ОУМААХ із заданою концентрацією (0,005 г-екв/л).

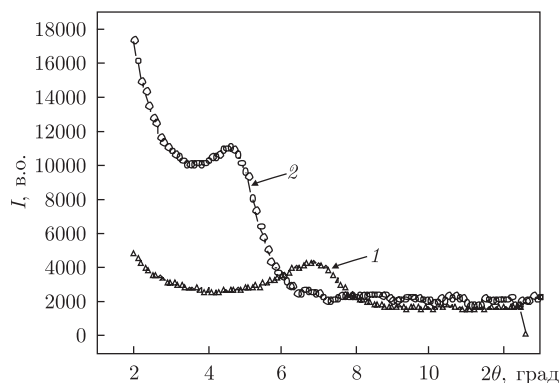


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків природного ( $1 - 2\theta = 7,0^\circ$ ,  $D = 1,26$  нм) та модифікованого ( $2 - 2\theta = 4,55^\circ$ ,  $D = 1,94$  нм) ОУМААХ ММТ

Методом ексклюзивної хроматографії визначено середньомасову та середньочислову молекулярну масу модифікатора ОУМААХ, а також ММР олігомеру. Средньомасова молекулярна маса ОУМААХ становить 820 г/моль, а середньочислова — 680 г/моль відповідно. Ці дані підтверджують теоретичні уявлення про структуру ОУМААХ.

Модифікування ММТ здійснювали додаванням до суспензії Na-ММТ розчину ОУМААХ з 30%-м надлишком відносно розрахованої обмінної ємності Na-ММТ. Після додавання розчину ОУМААХ утворену суміш розбавляли дистильованою водою до співвідношення 1 г ММТ на 500 мл води. При додаванні розчину ОУМААХ до суспензії ММТ спостерігалася миттєва коагуляція частинок ММТ і утворення білого осаду. Модифікування здійснювалось впродовж двох діб, після чого осад модифікованого ММТ відфільтровували, сушили в шафі при  $60^\circ\text{C}$  до постійної ваги та роздрібнювали 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 40%, що практично відповідає його теоретичному вмісту 42%.

Рентгенографічні дослідження показали (рис. 2), що монтморилоніт, модифікований ОУМААХ, має значно більшу міжшарову відстань ( $d_{001} = 2$  нм), ніж вихідна натрієва форма ММТ ( $d_{001} = 1,15$  нм).

У процесі набрякання модифікованого ММТ в органічних розчинах встановлено, що модифікований ММТ утворює стійкий гель у середовищі ДМФА, що свідчить про високий ступінь інтеркаляції розчинника у міжшаровий простір ММТ та утворення фізичної сітки.

Проведено рентгенографічні дослідження нанокompatитів на основі поліуретанаакрилату з модифікованим ОУМААХ ММТ та механічної суміші модифікованого ММТ з вихідною полімерною матрицею поліуретанаакрилату (рис. 3). Вони доводять повну і систематичну екслоліацію нанонаповнювача в полімерній матриці ПУС, про це свідчить відсутність піка поглинання, характерного для модифікованого ММТ у всіх зразках нанокompatитів із масовим вмістом останнього 3%. 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 про те, що полімерна матриця сама по собі не впливає на поглинання характерної для модифікованого ММТ інтенсивності випромінювання. Випробування полімерної матриці та зразків нанокompatитів на її основі з масовою концентрацією модифікованого ОУМААХ ММТ — 3 % на розтяг показало збільшення розривної міцності у 2,82 раза від показника вихідної полімерної матриці.

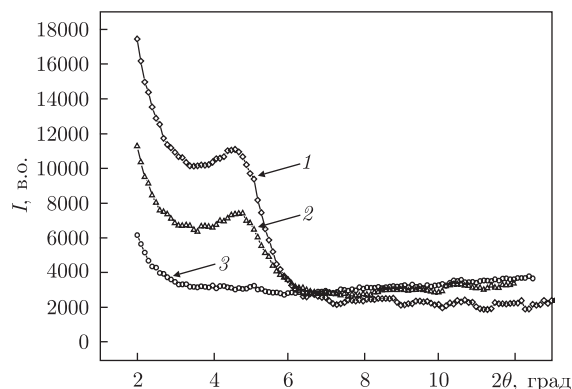


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків модифікованого ММТ (1), механічної суміші полімерної матриці з модифікованим ММТ (2), нанокompозита з модифікованим ММТ 3% за масою (3). Для зразків 1 й 2 –  $2\theta = 4,55^\circ$ ,  $D = 1,96$  нм

Таким чином, з метою створення нанокompозитів на основі поліуретанакрилатів вперше розроблено спосіб модифікування ММТ уретанвмісним та полімеризаційноздатним модифікатором ОУМААХ. Модифікований нами ОУМААХ ММТ призначений для формування наноструктурованих композитів на основі поліуретанакрилатів з метою отримання полімерних композитів з високими фізико-механічними показниками.

На відміну від класичних ПАР, що традиційно використовуються як модифікатори ММТ, новий модифікатор забезпечує високу спорідненість модифікованого ММТ з полімерною матрицею за рахунок можливості утворення водневих та хімічних зв'язків. Рентгенографічним методом встановлено повну ексfolіацію модифікованого ОУМААХ ММТ у полімерній матриці, що свідчить про високий ступінь спорідненості нового нанонаповнювача з полімерною матрицею.

Модифікований ОУМААХ ММТ підвищує міцність плівкових матеріалів на основі поліуретанакрилатів у 2,82 раза (при концентрації першого 3%) та відповідно має велике практичне значення для виробництва поліуретанакрилатних плівкових матеріалів з високими експлуатаційними показниками.

1. *Sinha Ray S., Okamoto M.* Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – **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. – **38**, No 1. – P. 132–137.
3. *Тарасевич Ю. И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Київ: Наук. думка, 1988. – 248 с.
4. *Decker C., Zahouily K., Keller L. et al.* Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing // *J. Mat. Sci.* – 2002. – **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. – **28**. – P. 1–15.
6. *Пат. України на корисну модель 37346 МПК<sup>7</sup> 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. – Заявл. 26.06.2008; Опубл. 25.11.08; Бюл. № 22.
7. *Пат. України МПК В28/С 3/00 С07С211/00.* Спосіб одержання модифікованого монтморилоніту / О. М. Гончар, Ю. В. Савельєв. – № 80913; Заявл. 14.01.2013; Опубл. 10.06.2013; Бюл. № 11.
8. *Пат. Україна МПК С07С 211/13.* Олігоуретанметакрилатамоній хлорид як поверхнево-активна речовина / Ю. В. Савельєв, О. М. Гончар, М. Ю. Соколов. – № 80405; Заявл. 13.12.2012; Опубл. 27.05.2013; Бюл. № 10.

9. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 06.12.2013

**О. М. Гончар, М. Ю. Соколов, Ю. В. Савельев**

### **Модифицирование монтмориллонита олигоуретанаммоний хлоридом для получения нанокompозитов с полиуретанакрилатами**

*С целью создания нанокompозитов на основе полиуретанакрилатов разработан способ модифицирования монтмориллонита соединением, содержащим в своем составе уретановые и метакрилатные группы. Полученный монтмориллонит предназначен для формирования наноструктурированных композитов на основе полиуретанакрилатов. Установлены полная эксfolиация монтмориллонита в полимерной матрице и повышение прочности полимерного нанокompозита по сравнению с полиуретановой матрицей в 2,82 раза при концентрации монтмориллонита 3%.*

**A. N. Gonchar, M. Yu. Sokolov, Yu. V. Savelyev**

### **Modification of montmorillonite by oligourethanammonium chloride to produce nanocomposites with polyurethane acrylate**

*In order to create polyurethaneacrylate-based nanocomposites, a method of modification of montmorillonite (MM) with a compound containing methacrylate and urethane groups' was first developed. The resulting modified MM has been designed to form nanostructured composites on the basis of polyurethaneacrylates. The complete exfoliation of the modified MM in the polyurethane matrix has been shown, as well as the increase of the strength of the polymer nanocomposite compared with that of the polyurethane matrix by 2.82 times at a modified MM concentration of 3%.*