

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МОНТМОРИЛЛОНИТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

Робота Л.П., Пархоменко Н.И., Гончар А.Н., Литвяков В.И.,

Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,

L49robota@gmail.com

Создание полимерных материалов с улучшенными физико-механическими и барьерными свойствами, которые могут найти применение в различных областях техники и в медицинской практике, является перспективным направлением химического материаловедения. Использование природных пород с пространственной организацией, включающей наноструктурные элементы - рациональный путь создания полимерных нанокомпозитов. Такими природными слоистыми силикатами являются: монтмориллонит, вермикулит, каолин, сапонин, где размеры неорганических слоев составляют в длину порядка ~ 200 нм, а в толщину 1 нм.

Особый интерес для создания нанокомпозитов представляет органомодифицированный ММТ (о-ММТ). Модифицирование ММТ производится четвертичными длинноцепочечными ($C_{12}-C_{20}$) аммониевыми ионами, обеспечивающими оптимальное расслоение пакетов минерала в органической среде или алкиламмониевыми ионами с реакционноспособными группами, способными реагировать с прекурсорами полимеров [1].

Цель работы состояла в получении, исследовании свойств и структуры полимерных нанокомпозитов, полученных при участии органомодифицированного ММТ, модифицированного одновременно двумя модификаторами: катионоактивным ПАВ гексадецилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБом) и трис(гидроксиметил)метанаммоний хлоридом (Тр-ММТ).

Для получения нанокомпозитов использован ММТ черкасского месторождения (обменная емкость 0,6 ммоль/г). Его натриевая форма была

модифицирована путем катионного обмена указанными модификаторами, присутствующими в о-ММТ одновременно в равных (0,3 ммоль/г) количествах. о-ММТ был отфильтрован, промыт водой, абсолютным ацетоном и высушен до постоянного веса при 60-65°C в вакуум-сушильном шкафу с последующим измельчением в агатовой ступке. Методом термогравиметрии и ИК-спектроскопии подтверждено модифицирование ММТ (содержание органической составляющей равно 12,16%). Исходя из обменной емкости Na⁺-ММТ, теоретическое содержание Тр-ММТ в о-ММТ составляло 3,63%.

Объектами исследования служили о-ММТ-содержащие пленкообразующие нанокomпозиты на основе прекурсоров (полиокситетраметилэгликоля ММ 1000 и 4.4'-дифенилметандиизоцианата, NCO/OH=2). Получены 28-30% диметилформамидные растворы полимеров, содержащие 1,5; 4; 8 и 16% о-ММТ. Состав таких композитов обозначен как К-1,5(4; 8; 16). Аналогично получены также диметилформамидные растворы композитов с 1,5; 4; 8 и 16% о-ММТ в присутствии модификаторов - хлорида цинка (0,1% мас.) и его ацетилацетоната (3% мас) с целью придания нанокomпозитам биологической активности [2]. Состав таких композитов обозначен: К-1,5(4; 10)/Zn-м. Состав и структура полученных композитов исследованы с помощью ИК-спектроскопии (спектрометр TENSOR 37

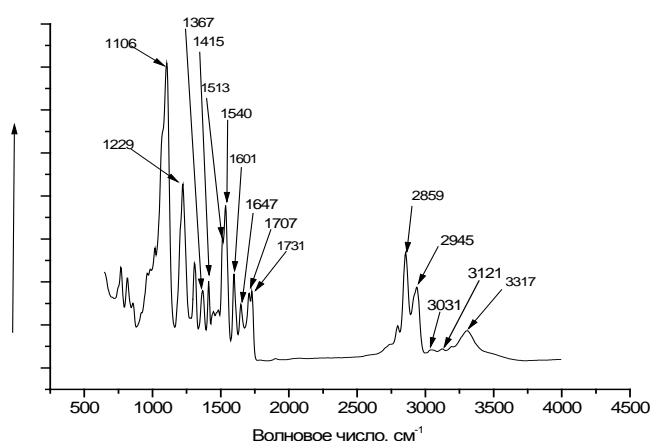


Рис. 1. ИК-спектр поверхности ПУ- 4.

«BRUKER»). Широкая слабая полоса поглощения 3031см⁻¹ свидетельствует о присутствии первичной аммониевой соли RNH₃⁺ в составе композита, являющейся следствием модифицирования ММТ трис(гидроксиметил)метан аммоний хлоридом. Полоса

поглощения в области 1647см⁻¹ соответствует амидному карбонилу, что свидетельствует об участии гигроскопической влаги о-ММТ в процессе

удлинения изоцианатного прекурсора. Определено относительное количественное содержание уретановых и мочевиновых групп в составе полученных материалов путем разложения ИК-спектра на составные пики интегральная интенсивность которых использована для количественного анализа содержания фрагментов в составе полимера. Соотношение в составе исследуемого композита мочевиновых и уретановых фрагментов составляет 1 : 2,12 (32% мочевиновых и 68% уретановых фрагментов), что свидетельствует об участии в реакции гигроскопической влаги о-ММТ.

Сравнительное исследование ИК-спектров К-4 и К-4/Zn-м свидетельствует о более активном участии амидных карбониллов мочевиновых групп по сравнению с уретановыми карбонилами в процессах координирования с катионами цинка, сопровождающемся увеличением доли неассоциированных уретановых карбониллов. Свойства полученных композитов представлены в табл. 1

Таблица 1. Физико-механические свойства композитов, содержащих о-ММТ (% мас).

Состав композита	σ , МПа	ϵ , %	ρ , г/см ³	Паропроницаемость, мг/см ² ч	Влагопоглощение, %	Водопоглощение, 24 ч, %
К -1,5	41,8	342	1,12	1,38	2,25	0,3
К - 4	56,0	470	1,15	0,5	1,23	0,78
К - 4/Zn-м	50,0	460	1,19	0,82	1,27	0,87
К - 8	51,6	445	1,32	0,64	1,69	2,41
К - 8/Zn-м	48,0	400	1,39	0,91	1,75	2,63
К - 16	41,9	450	1,57	1,43	1,24	1,8
К - 16/Zn-м	40,0	423	1,16	2,57	1,37	2,25

Методом широкоугольной рентгенографии проведены сравнительные исследования о-ММТ и нанокомпозитов: К-4 (содержащего 4% мас. о-ММТ), К-4/Zn-м (модифицированного соединениями цинка К-4) и К-16 (содержащего 16% мас. о-ММТ).

Рентгеновская дифрактограмма о-ММТ (рис. 2) свидетельствует о его высококристаллической структуре, а дифракционный максимум с угловым

положением $2\theta_{\max}=5,47^\circ$ в соответствии с [3], является результатом дифракции рентгеновских лучей системой базисных атомных плоскостей кристаллической решетки монтмориллонита, которые имеют индексы Миллера (001). Среднее брегговское расстояние d между молекулярными слоями (базальными кристаллическими плоскостями) составляет 1,15 нм ($d_{001}=1,15\text{нм}$). Согласно уравнению Шеррера [4] при использовании полуширины дифракционного максимума при $2\theta_{\max}=5,47^\circ$ определен эффективный размер (L) кристаллитов о-ММТ, равный $\approx 5,5$ нм. Интерференционные эффекты в

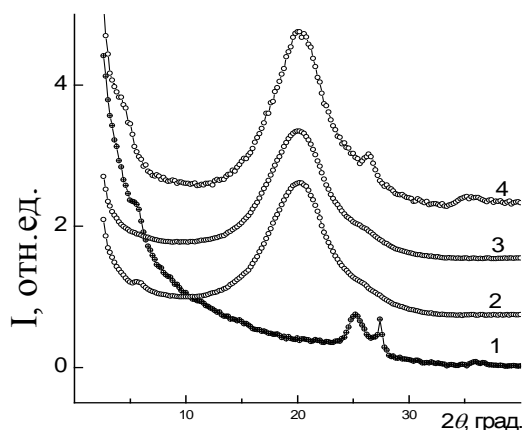


Рис. 2. Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы: о-ММТ(1), К-4(2), К-4/Зп-м (3), К-16 (4).

$2\theta_{\max}=5,47^\circ$, который характеризует слоистую кристаллическую структуру о-ММТ, а аморфное галло при $2\theta_{\max}\approx 20,15^\circ$, свидетельствует об аморфной структуре полиуретановой матрицы.

Наличие в композите кроме 4% о-ММТ соединений цинка (кривая 3) вызывает исчезновение дифракционного максимума при $2\theta_{\max}=5,47^\circ$, что свидетельствует об эксфолиации о-ММТ. Сохраняется аморфное галло полиуретановой матрицы при $2\theta_{\max}\approx 20,15$. Галло при $2\theta_{\max}\approx 24,2^\circ$ свидетельствует о кристаллической структуре о-ММТ (кривая 3), что может быть следствием образования как донорно–акцепторных комплексов при участии о-ММТ, катионов Zn^{2+} и полярных фрагментов полимерной матрицы, так и формирования полимер–металлических комплексов при

интервале углов рассеивания рентгеновских лучей (2θ) от $8,7^\circ$ до $16,0^\circ$, вероятно, обусловлены модификаторами о-ММТ. Мультиплетные дифракционные максимумы в области углов рассеивания (2θ) от 23° до 28° и от 33° до 38° свидетельствуют о кристаллической структуре о-ММТ. Наличие 4 мас.% о-ММТ в объеме композита способствует появлению на дифрактограмме дифракционного максимума при

участии $Zn(acac)_2$, что подтверждено сравнительными ИК-спектроскопическими исследованиями К-4 и К-4/Zn-м.

На дифрактограмме К-16 присутствует слабый дифракционный максимум при $2\theta_{max} \approx 4,2^\circ$, свидетельствующий об образовании интеркаляционной системы. При этом брегговское расстояние между кристаллическими плоскостями слоистого алюмосиликата возросло до 2,1 нм ($d_{001} = 2,1 \text{ нм}$), по сравнению с $d_{001} = 1,15 \text{ нм}$ в объеме о-ММТ. Аморфное галло ($2\theta_{max} \approx 20,1^\circ$) характеризует аморфную структуру полиуретановой матрицы, мультиплетные максимумы в области 2θ от 23° до 28° и от 33° до 38° присущи кристаллической структуре о-ММТ.

Таким образом, получены ММТ-содержащие пленкообразующие композиты, где ММТ органофилизирован двумя модификаторами: катионоактивным ПАВ - гексадецилтриметиламмоний бромидом и трис(гидроксиметил)аминометан хлоридом. Структура полученных материалов подтверждена ИК-спектроскопическими и рентгенографическими исследованиями. Их модифицирование соединениями цинка сопровождается перераспределением системы водородных связей в композите и взаимодействием катионов цинка с полимерной цепью, что способствует эксфолиации о-ММТ.

1. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ν -amine acid by 1-caprolactam / *Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y. J. [et al.] / Mater. Res. – 1993. – Vol. 8. – P. 1174–1182.*

2. Биодетериорация и фунгистатичность полиуретанов, модифицированных соединениями металлов / *Л.П.Робота, Ю.В.Савельев, Н.А.Кузьмак и др./* Полімерний журнал. -2005.- №3. – С. 186-194.

3. *Kim D.S., Lee K.M. Mechanical properties and structures of dicyanate–clay nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 90, N 10 – P. 2629-2633.*

4. *Гринье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М: Физматгиз, 1961. – 604 с.*