

Ю. В. Савельєв, О. М. Гончар, В. Г. Сєров, В. І. Литвяков,
Л. П. Робота

Сумісне модифікування монтморилоніту з одночасно гідрофобізуючою та реакційноздатною сполуками для отримання нанокомпозитів на основі поліуретанів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Т. Картелем)

Розроблено спосіб модифікування монтморилоніту (ММТ) з одночасно гідрофобізуючою та реакційноздатною сполуками з метою отримання нанокомпозитів на основі поліуретанів, досліджено особливості проходження сумісної адсорбції на поверхні ММТ.

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 — нанокомпозити з високими бар'єрними властивостями для використання їх у різних галузях техніки та в медичній практиці. Найчастіше для створення полімерних нанокомпозитів на основі органоглин використовують шаруваті природні неорганічні структури, такі як монтморилоніт (ММТ) [1, 2]. Особливий інтерес дослідники виявляють до органомодифікованого монтморилоніту як елемента нанотехнології і носія наноструктури.

Для модифікування ММТ використовуються такі підходи: а) модифікування четвертинними амонієвими іонами, які мають у своєму складі великий за розмірами (C_{12} — C_{20}) аліфатичний фрагмент, що забезпечує оптимальне розшарування пакетів модифікованого мінералу в органічному середовищі [3]; б) модифікування мінералу алкіламонієвими іонами з реакційноздатними групами, що можуть реагувати з відповідними фрагментами прекурсорів полімерів [4].

При модифікуванні четвертинними амонієвими іонами з аліфатичними фрагментами (C_{12} — C_{20}) хімічна взаємодія з молекулами полімерів/прекурсорів відсутня. Модифікування ММТ алкіламонієвими іонами з реакційноздатними групами має такі недоліки, як недостатні органофілізація мінералу та розшарування його в органічному середовищі. Наслідком цього є погіршення ступеня диспергування ММТ в олігомерній матриці при отриманні нанокомпозитів *in situ* або в розчинах полімерів при синтезі нанокомпозитів шляхом розчинної ексfolіації.

Метою даної роботи є ступінчасте модифікування монтморилоніту: а) четвертинним амонієвим іоном, який має в своєму складі великий аліфатичний фрагмент (C_{16}), що забезпечує розшарування пакетів ММТ в органічному середовищі, та б) алкіламонієвими іонами, що мають у своєму складі групи, здатні до участі у реакціях полімеризації/поліконденсації. На першій стадії модифікування використано цетиламонієбромід (ЦТАБ) (а), носіями реакційноздатних груп були алкіламонієві іони диметиламонієтилметакрилат хлорид (ДМАЕМАХ) (б1), метилдіетаноламонієхлорид (МДЕАХ) (б2) та *трис*-(гідроксиметил)метанамонієхлорид (ТГММАХ) (б3):

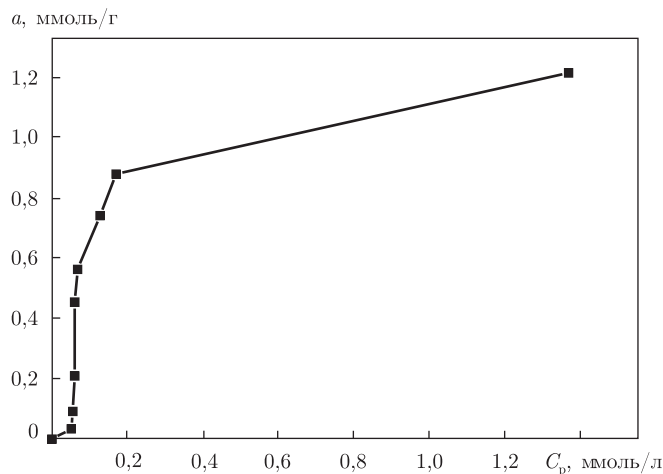


Рис. 2. Ізотерма адсорбції ЦТАБ на натрієвій формі монтморилоніту

ти вміст ЦТАБ — єдиного з катіонних компонентів, який є класичною ПАР. Титрування розчину, в якому проводили модифікування, відбувалось після встановлення адсорбційної рівноваги з метою визначення рівноважної концентрації ЦТАБ.

Для монтморилоніту, модифікованого ЦТАБ та ДМАЕМАХ, проводили якісний аналіз на вміст ненасичених зв'язків метакрилатного фрагмента, який полягав в обезбарвленні бромної води. Для цього готували 0,2 н розчин Br_2 у 0,1 н водному розчині КВг, 1 мл якого додавали до 1 г модифікованого ММТ у водно-ацетоновому розчині, ця кількість броду відповідає 70% ненасичених зв'язків. Отриманий таким чином розчин зберігався в герметично закритій колбі в темному місці.

Для модифікування Na-ММТ готували розчин ЦТАБ (Merck) з концентрацією 2,9 ммоль/л у дистильованій воді, який додавали до водної суспензії Na-ММТ у кількості 0,3 ммоль на 1 г Na-ММТ та витримували одну добу. Далі до суспензії додавали розчин 6 ммоль/л ДМАЕМАХ у кількості 0,3 ммоль на 1 г Na-ММТ та витримували протягом двох діб при кімнатній температурі. Розчин ДМАЕМАХ отримували з диметиламіноетил-метакрилату (Merck) шляхом його взаємодії з 0,1 н розчином HCl у дистильованій воді. Аналогічно було отримано розчини МДЕАХ та ТГММАХ з відповідних амінів.

ІЧ спектроскопічні дослідження проводили за допомогою спектрометра Tensor FTIR (Bruker) в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Як зразки використано сухі концентрати розчинів до та після встановлення адсорбційної рівноваги. Термогравіметричний (ТГ) аналіз (дери-вограф Паулік — Паулік — Эрдей-1000) проводили спалюванням зразків модифікованого ММТ до $900\text{ }^\circ\text{C}$. Визначена за наведеною методикою обмінна ємність ММТ становила 0,6 ммоль/г.

Оскільки ММТ модифіковано кількома модифікаторами, було проведено оцінку конкурентної здатності адсорбції їх суміші з ЦТАБ. Дослідження показало, що ЦТАБ адсорбується в кількості, яка дещо перевищує обмінну ємність ММТ, і не залежить від присутнього в розчині ДМАЕМАХ, МДЕАХ або ТГММАХ, тобто відбувається адсорбція виключно ЦТАБ. Рівень адсорбції ЦТАБ визначено аналогічно МБ, за винятком визначення рівноважної концентрації. За даними титрування проб з різним вмістом ЦТАБ побудовано ізо-терму адсорбції ЦТАБ (рис. 2). Крива ізо-терми має перегин при значенні адсорбції 0,6 ммоль/г. Плавність виходу кривої адсорбції ЦТАБ на плато порівняно з адсорбцією МБ пояснюється

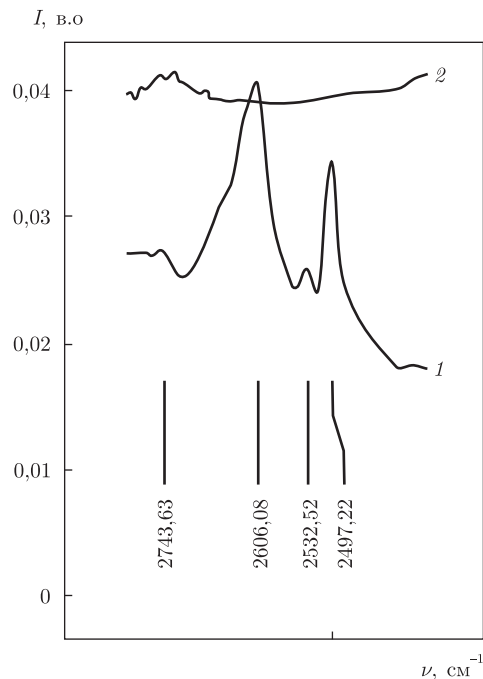


Рис. 3. Фрагменти ІЧ-спектрів солей, які містились у розчині до (1) та після (2) встановлення адсорбційної рівноваги

здатністю ЦТАБ адсорбуватися на поверхні ММТ не лише за рахунок іонного обміну, а й за рахунок додаткових фізичних взаємодій, пов'язаних з неспецифічною адсорбцією.

Експериментально було встановлено, що ЦТАБ як сильна катіонна поверхнево-активна речовина здатна витіснити іони ДМАЕМА, МДЕА та ТГММА з поверхні ММТ. Тому модифікування ЦТАБ здійснювалось у кількості, яка відповідає половині ємності іонного обміну мінералу, а додавання ДМАЕМАХ, МДЕАХ або ТГММАХ здійснювалась з 30%-м надлишком останніх у розрахунку на залишкову ємність іонного обміну, яка становила 50% початкової ємності іонного обміну мінералу.

Адсорбція ДМАЕМАХ та МДЕАХ підтверджена порівняльним аналізом ІЧ-спектрів розчинів солей до та після встановлення адсорбційної рівноваги. Присутність на ІЧ-спектрах (рис. 3) сухих залишків вихідних розчинів солей амінів (К. Наканиси, 1965) смуги поглинання з максимумом 2606 см^{-1} вказує на наявність NH^+ алкіламонієвого катіона (смуги з максимумами 2497 та 2532 см^{-1} — складові смуги або обертони), тоді як у зразках розчинів після встановлення адсорбційної рівноваги цих смуг не виявлено.

Аналіз наявності подвійних зв'язків за обезбарвленням бромної води підтверджує адсорбцію солі метакрилатвмісного аміну, оскільки через дві доби розчин знебарвлюється. За даними ТГ оцінено вміст органічної складової в зразках модифікованого ММТ [3]. Результати ТГ наведено в табл. 1. Вміст розраховано як різницю маси зразка до та після спалювання з урахуванням вмісту вологи (0,5% за масою). Вміст органічної складової у зразках модифікованого ММТ дорівнює 0,3 ммоль/г для кожного з двох компонентів та відповідає величині обмінної ємності поверхні монтморилоніту.

Таким чином, отримано монтморилоніт, сумісно модифікований ЦТАБ і реакційноздатними модифікаторами в реакціях поліуретанотворення (МДЕАХ й ТГММАХ) та полімеризації (ДМАЕМА) [6]. Знайдено умови, що дозволяють адсорбувати обидва види катіонів

Таблиця 1. Вміст органічних складових у модифікованих зразках монтморилоніту (о-ММТ)

о-ММТ	Органічний модифікатор, ммоль/г				Вміст органічного модифікатора, % за масою		
	ЦТАБ	ДМАЕМАХ	МІДЕХ	ТГАХ	усього	ЦТАБ	реакційноздатний компонент
1	0,3	0,3	—	—	15,34	10,89	4,45
2	0,3	—	0,3	—	14,46	10,89	3,57
3	0,3	—	—	0,3	12,69	10,89	1,8

і доведено їх сумісну адсорбцію ІЧ спектроскопічним, хімічними, ТГ і титриметричними методами. Дані зразки перспективні для отримання наноматеріалів на базі поліуретанових систем, де нанопоповнювачі ковалентно зв'язані з полімерною матрицею.

1. *Sinha S., Okamoto M.* Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. – 2003. – **28**, No 8. – P. 1539–1641.
2. *Jiawen Xiong, Zhen Zheng, Hongmei Jiang et al.* Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite // Composites: Part A – 2007. – **38**, No 1. – P. 132–137.
3. *Decker C., Zahouily K., Keller L. et al.* Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing // J. Material Sci. – 2002. – No 37. – P. 4831–4838.
4. *Alexandre M., Dubois P.* Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // Material Sci. En. – 2000. – No 28. – P. 1–15.
5. *Sanchez J., Beltran A., Alonso J., Jimenez C.* Development of a new ion-selective field-effect transistor sensor for anionic surfactants: Application to potentiometric titrations // Analyt. Chim. Acta. – 1999. – No 382. – P. 157–164.
6. А.с. МПК⁷ В28 С 3/00, С 01 С/18 / Ю.В. Савельєв, О.М. Гончар, В.І. Литвяков, В.Г. Серов. Спосіб одержання органічно модифікованого шаруватого силікату. – № 200807684. – Заявл. 26.06.2008.

Інститут хімії високомолекулярних
сполук НАН України, Київ

Надійшло до редакції 18.07.2008

Yu. V. Savelyev, A. N. Gonchar, V. G. Serov, V. I. Litvakov, L. P. Robota

Combined modification of montmorillonite simultaneously with hydrophobizing and reactive compounds to obtain nanocomposites based on polyurethanes

A new method of montmorillonite modification simultaneously by hydrophobizing and reactive compounds to obtain nanocomposites based on polyurethanes is developed. Peculiarities of the combined adsorption behavior on the montmorillonite surface are investigated.