

УДК 678.664+ 691.27

Свойства и структура композитов, содержащих органофилизированный монтмориллонит

Л.П. Робота, Н.И. Пархоменко, А.Н. Гончар, В.И. Литвяков, В.Г. Серов, В.И. Штомпель, Г.Н. Чумикова, Ю.В. Савельев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Получены монтмориллонитсодержащие пленкообразующие композиты, где монтмориллонит органофилизирован (о-ММТ) как катионоактивным ПАВ - гексадецилтриметиламмоний бромидом, так и трис(гидроксиметил)аминометан хлоридом, что подтверждено ИК-спектроскопическими и термогравиметрическими исследованиями. Структура полученных композитов исследована методами ИК-спектроскопии (в т.ч. путем компьютерной обработки спектров) и рентгенографии. Модифицирование монтмориллонитсодержащих композитов ацетилацетонатом цинка и его хлоридом сопровождается перераспределением системы водородных связей в композитах при участии катионов цинка, о-ММТ и полярных фрагментов полимерной цепи, что способствует эксфолиации о-ММТ. Оптимальными физико-механическими свойствами и повышенной термоокислительной устойчивостью обладает композит, содержащий 4 % о-ММТ.

Ключевые слова: композиты, монтмориллонит, органофилизация, модифицирование, свойства, межмолекулярные взаимодействия, интеркаляция.

Перспективным направлением химического материаловедения является создание полимерных материалов, армированных наноразмерными наполнителями, которые характеризуются повышенным уровнем эксплуатационных свойств, что обусловлено взаимодействием на молекулярном уровне полимерной матрицы с наночастицами наполнителя в отличие от наполненных композиционных материалов, где указанное взаимодействие происходит на поверхности частиц наполнителя [1].

Распространенным путем создания полимерных нанокомпозитов является использование природных пород, содержащих наночастицы с пространственной организацией, включающей наноструктурные элементы (нанокристаллы, наночастицы, нанослои и др.). Известными природными слоистыми силикатами являются: монтмориллонит, вермикулит, каолин, сапонин, где размеры неорганических слоев составляют ~200 нм в длину, и 1 нм в толщину.

Нестехиометрическое изоморфное замещение катионов кристаллической решетки в пластинчатых слоях природных слоистых алюмосиликатов (Mg^{2+} замещает Al^{3+} в октаэдрических, а Al^{3+} замещает Si^{4+} в тетраэдрических структурах) обуславливает их отрицательный заряд, который электростатически компенсируется обменными щелочными или щелочно-земельными катионами межслоевого пространства, что объясняет использование слоистых силикатов в качестве сорбентов

для выделения из сложных природных матриц веществ, основой которых являются положительно заряженные частицы, а также воды и различных катионов металлов (как по электростатическому механизму или по механизму ионного обмена, так и по механизму образования хелатных комплексов металла с Si–O- и Al–O-группами, находящимися на поверхности минерала) [2].

Особый интерес к монтмориллониту обусловлен улучшением физико-механических свойств монтмориллонитсодержащих нанокомпозитов, в том числе и значительным уменьшением коэффициента диффузии различных газов [3], что дает возможность использовать их в качестве упаковочных материалов и защитных покрытий в аэрокосмической и автомобильной промышленности, а также в медицине и др. областях.

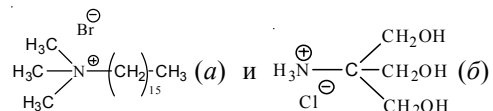
Однако, высокогидрофильные неорганические слоистые силикаты несовместимы с гидрофобной органической полимерной матрицей. Органофилизация поверхности бентонов путем замещения неорганических катионов внутри неорганических прослоек длинноцепочечными алифатическими объемными аммоний- (или фосфоний)-ионами ($C_{12}-C_{20}$) катионных поверхностно-активных веществ увеличивает пространство между слоями, что сопровождается уменьшением поверхностной энергии глины, способствуя ее гидрофобизации, обеспечивающей физическое взаимодействие алифатических фрагментов с полимерной

матрицей в нанокompозитах. Такие композиты получают *in situ* полимеризацией/поликонденсацией, методом растворной эксфолиации или в расплаве [4]. Они характеризуются снижением газопроницаемости, улучшенными термическими и экологическими характеристиками. Уровень органотрилизации таких композитов, как и их барьерные свойства, могут быть улучшены путем модификации слоистых силикатов функционализированными модификаторами, способствующими химическому взаимодействию реакционноспособных групп модификатора с реакционноспособными мономерами или преполимерами, что сопровождается встраиванием в полимерную цепь органо-неорганического модификатора и образованием нанокompозита [5].

Цель этой работы состояла в получении и исследовании свойств и структуры полимерных нанокompозитов, полученных при участии монтмориллонита, модифицированного одновременно двумя модификаторами: катионоактивным ПАВ гексадецилтриметиламмоний бромидом и трис(гидрокси метил)метанаммоний хлоридом.

Экспериментальная часть.

Объектами исследования служили монтмориллонитсодержащие нанокompозиты, синтезированные на основе полиокситетраметилэтиленгликоля ММ 1000 (ПФ), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) и монтмориллонита, органотрилизованного (*o*-ММТ) катионоактивным ПАВ – гексадецилтриметиламмоний бромидом (*a*) и трис(гидрокси метил)аминометан хлоридом (*b*), присутствующими одновременно в равных мольных количествах.



Получен ряд нанокompозитов, содержащих 1,5; 4; 8 и 16 % мас. *o*-ММТ, а также нанокompозиты с 4; 8 и 16 % мас. *o*-ММТ, полученные в присутствии модификаторов (Zn-м): хлорида цинка (0,1 % мас.) и его ацетилацетоната (3 % мас.).

Реагенты и модификаторы для получения нанокompозитов.

Олигоокситетраметилэтиленгликоль (ПФ ММ1000) был высушен при температуре 80 °С в вакууме при остаточном давлении 1–3 мм рт. ст. непосредственно перед синтезом. 4,4'-Дифенилметандиизоцианат (ДФМДИ) [Aldrich] использовали без дополнительной очистки. Растворителем при получении полимеров служил диметилформамид (ДМФА), очищенный перегонкой с бензолом и водой [6].

Модификации была подвергнута предварительно полученная натриевая форма ММТ (Na⁺-ММТ) Черкасского месторождения с обменной емкостью (по метиленовому голубому) 0,6 ммоль/г ММТ [7]. Помимо катионоактивного ПАВ: гексадецилтриметилам-

моний бромида (ЦТАБ) [Aldrich] использовали трис(гидрокси метил)метанаммоний хлорид (ТГМА·НСl), который получали путем добавления расчетного количества стандартного раствора соляной кислоты к водному раствору трис(гидрокси метил)аминометана (Aldrich, $T_{\text{пл.}} = 167\text{--}172\text{ }^\circ\text{C}$).

При модифицировании Na⁺-ММТ использовали ЦТАБ в количестве 0,3 ммоль/г, соответствующем половинной обменной емкости Na⁺-ММТ, а ТГМА·НСl – в количестве, превышающем ее на 30 % (в расчете на остаточную емкость ионного обмена, которая обеспечивалась наличием нарушенных связей на боковых гранях (вкладом краевых гидроксильных групп)) [8].

Окончание модифицирования, соответствующее установлению адсорбционного равновесия, определяли по степени расслоения суспензии. В результате получен ММТ, органотрилизированный ЦТАБом и ТГМА·НСl, который был отфильтрован, промыт водой и абсолютным ацетоном. Далее *o*-ММТ был высушен до постоянного веса при температуре 60–65 °С в вакуум-сушильном шкафу и измельчен в агатовой ступке.

Монтмориллонитсодержащие композиты получали на основе стандартного прекурсора (ПФ-1000 и 4,4'-ДФМДИ, NCO/OH=2) и *o*-ММТ в среде ДМФА.

Получены 28–30 %-ные диметилформамидные растворы полимеров, содержащие 1,5; 4; 8 и 16 % *o*-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 % *o*-ММТ в присутствии модификаторов – хлорида цинка (0,1 % мас.) и его ацетилацетоната (3 % мас.), которые способствовали приданию биологической активности [9]. Состав таких композитов обозначен: К-1,5(4; 10)/Zn-м.

Диметилформамидные растворы солей цинка были добавлены к реакционной массе небольшими порциями при комнатной температуре и перемешивании после введения расчетного количества *o*-ММТ с последующим выдерживанием массы при температуре 55–60 °С в течение 4–5 ч. Далее растворы полимеров выливали на стеклянную подложку для формирования пленки и высушивали в сушильном шкафу при температуре 60–65 °С до постоянной массы.

Методы исследования.

Содержание органической составляющей в составе *o*-ММТ определяли методом термогравиметрического анализа.

Обратным титрованием реакцией с фенилизотианатом определяли содержание гигроскопической влаги в *o*-ММТ.

Для изучения структуры композитов в объеме получали тонкие пленки полимеров, которые сушили вначале при температуре 20–50 °С, затем в вакууме до постоянного веса. ИК-спектры пропускания регистрировали на ИК-спектрометре TENSOR-37 (Tensor FTIR, Bruker) в области 600–4000 см⁻¹.

Таблица 1. Содержание органических составляющих в *o*-ММТ

Органические модификаторы, ммоль/г		Теоретическое содержание органических модификаторов, % мас.		Содержание органических модификаторов по результатам ТГА, %
ЦТАБ	ТГМА	ЦТАБ	ТГМА	ЦТАБ+ ТГМА
0,30	0,30	8,52	3,63	12,16

Макромолекулярное взаимодействие в синтезированных композитах исследовали путем компьютерной обработки ИК-спектров с привлечением программного пакета свободного доступа Fituk (с).

Плотность полученных пленочных материалов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 15139 [10].

Прочность при растяжении в момент разрыва и относительное удлинение пленочных ПУ определяли в соответствии с ГОСТ 14236 [11] на разрывной машине РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин при температуре 20–22 °С.

Паропроницаемость в изотермических условиях и влагопоглощение определяли по ГОСТ 22900 [12], водопоглощение – по ГОСТ 4650 [13].

Исследование особенностей пространственного расположения фрагментов макроцепей полученных композитов выполнено методом широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 [14].

Микрогетерогенную структуру полимеров исследовали методом малоугольного рассеивания рентгеновских лучей с помощью малоугольной камеры КРМ-1 [15]. Экспериментальные профили интенсивности норми-

ровали на величину фактора экстинции первичного пучка исследуемыми образцами полимеров и их рассеивающего объема. Внесение коллимационной поправки выполнено по методу Шмидта [14].

Термоокислительную устойчивость на воздухе исследовали с помощью дериватографа системы Паулик-Паулик-Ердеи Q1000 фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 10°С/мин в интервале температур 20–800 °С (тигель керамический, эталон – Al₂O₃).

Морфологию полимеров исследовали с помощью оптического микроскопа Primo Star фирмы «Carl Zeiss» посредством анализа микрофотографий.

Результаты исследования и их обсуждение.

Для доказательства адсорбции ТГМА·НСI натриевой формой ММТ были записаны ИК-спектры сухих остатков: раствора модификаторов (ЦТАБ и ТГМА·НСI) и раствора после совместного модифицирования.

В ИК-спектре сухого остатка органофилизующего раствора (рис. 1) присутствуют полосы $\nu(\text{N-H})$ с максимумами при 2455 и 2997 см⁻¹, которые соответствуют первичному алкиламмониевому катиону RNH₃⁺ [16], а сухой остаток раствора после совместного модифицирования не имеет указанных полос. Четвертичные аммониевые группы R₄N⁺, присутствующие в ЦТАБ, не имеют характеристических полос.

Таким образом, адсорбция ТГМА·НСI подтверждена сравнительными исследованиями ИК-спектров сухих остатков растворов солей «до» и «после» установления адсорбционного равновесия в массе.

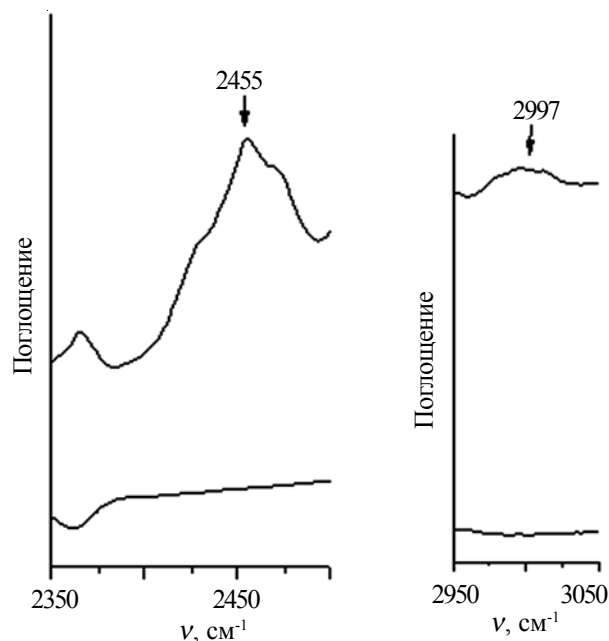


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров сухих остатков водных растворов аммониевых солей, содержащихся в модифицирующем растворе (1) и «после» установления адсорбционного равновесия (2)

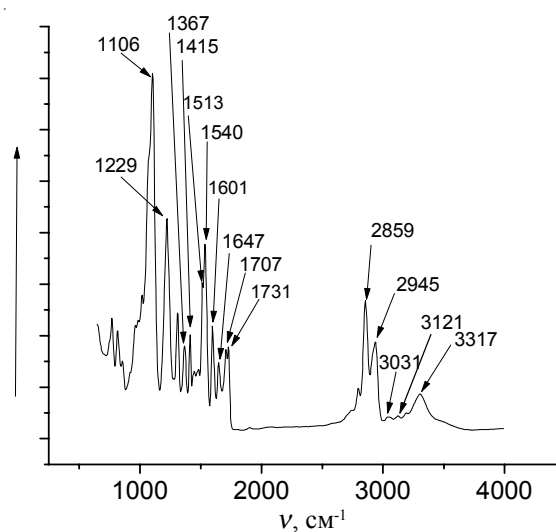


Рис. 2. ИК-спектр поверхности ПУ-4

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах К-4

Волновые числа, см ⁻¹	Отнесение колебаний
3317	$\nu(\text{NH})$ ассоц. с эф.О
3031	$\nu(\text{NH})$ в RNH_3^+
3121, 3031	$\nu_s(\text{C-H})$ аром. кольца
2945	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2859	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1731	Амид I, $\nu(\text{C=O})$ своб. – урет. фрагм.
1707	Амид I, $\nu(\text{C=O})$ ассоц – урет. фрагм.
1647	Амид I, $\nu(\text{C=O})$ ассоц. – мочевиные
1601	Амид II, $\delta(\text{NH})$ ср. – ассоц.
1540	Амид II, $\delta(\text{NH})$ сильн. – своб.
1513	$\delta(\text{NH})$ в RNH_3^+
1415	$\delta(\text{CH}_2)$
1367	$-\text{C}(\text{CH}_2)_3$
1229	$\nu(\text{C(O)O})$ урет. группа
1106	$\nu(\text{C-O-C})$ олигоэфира + $\nu(\text{Si-O-Si})$ MMT

Теоретическое содержание аммонийных солей (гексадецилтриметиламмония и трис(гидроксиметил)метан аммония) и экспериментальные результаты количественного определения органических модификаторов в совместно модифицированном ММТ представлены в табл. 1.

Содержание гигроскопической влаги в *o*-ММТ по результатам обратного титрования с фенилизотианом при комнатной температуре составляло 18 % мас.

Исходя из обменной емкости Na^+ -ММТ, равной 0,6 ммоль/г, теоретическое содержание ТГМА в ММТ составляло 3,63 %.

На рис. 2 представлен ИК-спектр К-4, где присутствуют полосы поглощения, отражающие его состав.

Широкая слабая полоса поглощения в области 3031 см^{-1} может свидетельствовать о присутствии первичной аммониевой соли RNH_3^+ в составе композита, являющейся следствием катионного обмена при модифицировании ММТ трис(гидроксиметил)метанаммоний хлоридом. Полоса поглощения в области 1647 см^{-1} соответствует амидному карбонилу, что свидетельствует об участии гигроскопической влаги *o*-ММТ в

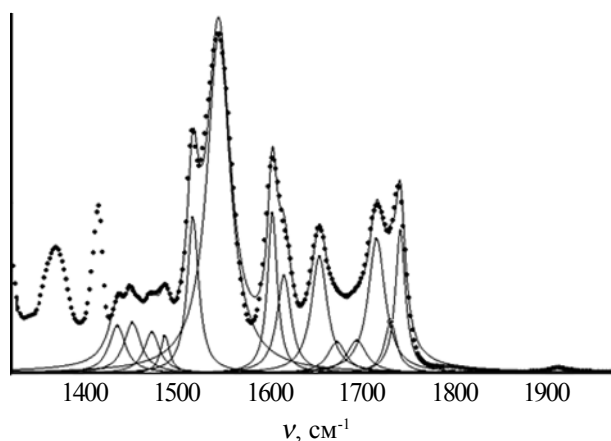


Рис. 3. Аналитические пики ИК-спектра К-4

процессе удлинения изоцианатного прекурсора.

С целью определения относительного количественного содержания уретановых и мочевиных групп в составе полученных материалов проведено разложение ИК-спектра на составные пики, интегральная интенсивность которых использована для количественного анализа содержания фрагментов в составе полимера (рис. 3).

Отнесение полос поглощения К-4 представлено в табл. 2.

Полученные результаты указывают на наличие в композите мочевиных и уретановых фрагментов. Их соотношение в составе исследуемого композита составляет 1,00 : 2,12 (32 % мочевиных и 68 % уретановых фрагментов), что свидетельствует об участии в реакции гигроскопической влаги *o*-ММТ.

Проведено сравнительное исследование ИК-спектров К-4 и К-4/Zn-м (рис. 4).

Фрагменты ИК-спектров, представленных на рис. 4,

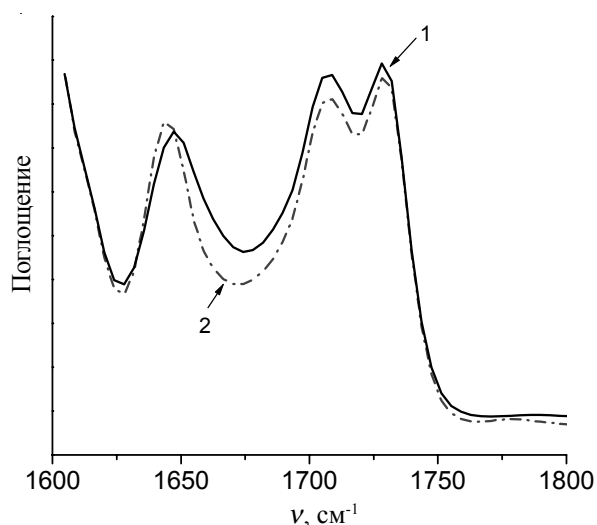


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров К-4 (1) и К-4/Zn-м (2)

Таблица 3. Физико-механические свойства композитов, содержащих *o*-ММТ

Состав композита, % мас. <i>o</i> -ММТ	σ , МПа	ε , %	ρ , г/см ³	$\Pi_{и}$, мг/(см ² ·ч)	Влагопоглощение, %	Водопоглощение, 24 ч, %
К-1,5	41,8	342	1,12	0,78	1,32	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	1,36	1,43	1,24	1,8
К-16/Zn-м	40,0	423	1,57	2,57	1,37	2,25

идентичны. Однако, если в первом случае интенсивность полосы 1731 см⁻¹, соответствующей уретановым карбонилам неассоциированных фрагментов, существенно превышает полосу 1707 см⁻¹, характеризующую ассоциированные уретановые фрагменты, то в случае К-4/Zn-м, полоса поглощения 1730 см⁻¹ более интенсивная по сравнению с полосой ассоциированных уретановых фрагментов – 1708 см⁻¹. Исходя из интенсивности указанных полос, большей упорядоченностью уретановой составляющей жестких доменов характеризуется К-4. Однако полоса 1646 см⁻¹, характеризующая амидные карбонилы ассоциированных мочевиновых фрагментов в К-4/Zn-м, более интенсивна по сравнению с таковой в К-4, что может свидетельствовать о более активном участии амидных карбонил мочевиновых групп по сравнению с уретановыми карбонилами в процессах координирования с катионами цинка, сопровождающемся увеличением доли неассоциированных уретановых карбонил.

Свойства полученных композитов представлены в табл. 3.

Наиболее оптимальными свойствами характеризуется композит, содержащий 4 % *o*-ММТ, который в исследуемом ряду имеет повышенные прочностные показатели, достаточную эластичность и пониженную паропроницаемость. Увеличение содержания *o*-ММТ в 2 раза сопровождается снижением прочностных показателей с 56,0 до 51,6 МПа и эластичности композита.

При содержании 16 % *o*-ММТ в составе композита его прочность снижается до уровня К-1,5, однако эластичность при этом выше на 32 %.

Дополнительное модифицирование полученных композитов соединениями цинка (Zn-м) сопровождается снижением прочностных показателей полученных пленочных материалов на 4,5–11,0 %, что обусловлено перераспределением спектра макромолекулярных взаимодействий, о чем свидетельствуют изменения в реализации водородных связей (рис. 4): увеличение интенсивности полосы поглощения ассоциированных мочевиновых фрагментов на фоне уменьшения интенсивности полосы поглощения ассоциированных уретановых карбонил по сравнению с неассоциированными.

Плотность полученных пленочных материалов возрастает при увеличении содержания *o*-ММТ, а также

солей цинка в их составе, достигая в К-16/Zn-м 1,57 г/см³.

По показателям паропроницаемости и влагопоглощения наиболее низкими значениями характеризуется К-4. Увеличение содержания *o*-ММТ в составе композита сопровождается (как и их модифицирование солями цинка) возрастанием исследуемых характеристик, что коррелируется с показателями плотности полученных материалов. Значения паропроницаемости и влагопоглощения К-1,5 не существенно превышают аналогичные характеристики К-4.

Водопоглощение в исследуемом ряду полимеров возрастает с увеличением содержания *o*-ММТ в их составе. Наименьшим водопоглощением, равным 0,3 %, характеризуется К-1,5, а наибольшим (2,41 %) – К-8, тогда как для К-16 этот показатель равен 1,8 %. Модифицирование композитов солями цинка сопровождается увеличением водопоглощения, что обусловлено гидрофильностью солей.

Методом широкоуговой рентгенографии проведены сравнительные исследования *o*-ММТ и композитов, содержащих 4 и 16 % *o*-ММТ, а также композита, содержащего 4 % *o*-ММТ и Zn-м. Из анализа широкоуговой рентгеновской дифрактограммы *o*-ММТ (рис. 5) следует, что он имеет высококристаллическую структуру, а основной по интенсивности дифракционный максимум с угловым положением $2\theta_{max} = 5,47^\circ$, в соответствии с исследованиями [15], является результатом дифракции рентгеновских лучей системой базисных атомных плоскостей кристаллической решетки монтмориллонита, которые имеют индексы Миллера (001).

Среднее расстояние между слоями базальных атомных плоскостей (d_{hkl}) кристаллической решетки *o*-ММТ в соответствии с уравнением Брегга :

$$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta_{max}$$

где: n – порядковый номер дифракционного максимума (в данном случае $n=1$); λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения (для CuK_α $\lambda = 0,154$ нм), равно 1,15 нм ($d_{001} = 1,15$ нм).

Оценка эффективного размера (L) кристаллитов *o*-ММТ, равная $\approx 5,5$ нм, проведена с использованием уравнения Шеррера [14]:

$$L = K\lambda(\beta\cos\theta_{max})^{-1}$$

где: K – коэффициент, величина которого зависит от

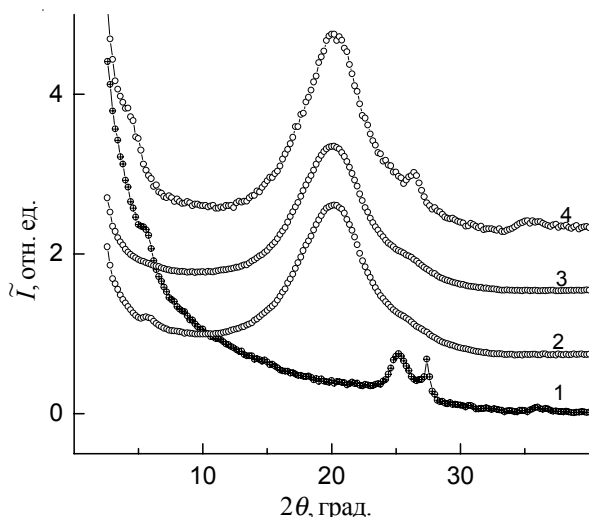


Рис. 5. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы: *o*-ММТ (1); К-4 (2); К-4/Зп-м (3) и К-16 (4)

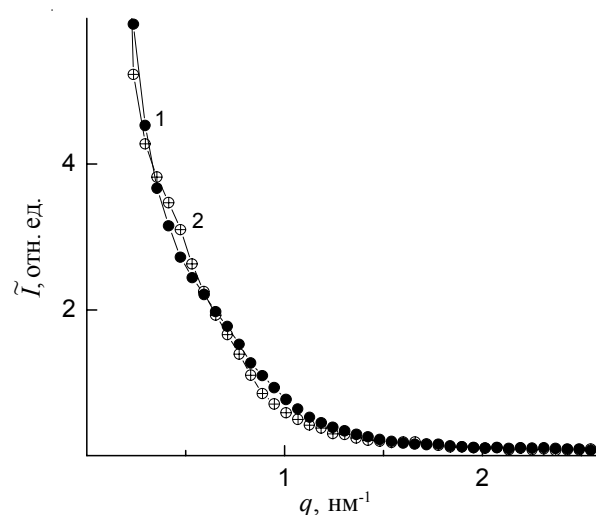


Рис. 6. Профили интенсивности малоуглового рассеивания рентгеновских лучей К-4 (1) и К-4/Зп-м (2)

формы кристаллитов (в случае, если форма кристаллитов неизвестна $K=0,9$); β – угловая полуширина наиболее четких дифракционных максимумов дискретного типа. Расчет выполняли с использованием полуширины дифракционного максимума при $2\theta_{max}=5,47^\circ$. Интерференционные эффекты (без проявления дифракционных максимумов) в интервале углов рассеивания рентгеновских лучей (2θ) от $8,7$ до $16,0^\circ$, вероятно, обусловлены модификаторами ММТ. О кристаллической структуре этого слоистого алюмосиликата свидетельствуют и мультиплетные дифракционные максимумы в области углов рассеивания (2θ) от 23 до 28° и от 33 до 38° .

Присутствие 4 % *o*-ММТ в композите не сопровождается процессом интеркаляции *o*-ММТ, о чем свидетельствует сохранение дифракционного максимума при $2\theta_{max}=5,47^\circ$, указывающего на его слоистую кристаллическую структуру. Дифракционный максимум диффузного типа (аморфное галло) при $2\theta_{max} \approx 20,15^\circ$ свидетельствует об аморфной структуре полимерной матрицы. На его фоне присутствует малоинтенсивный максимум при $2\theta_{max} \sim 24,2^\circ$, который может быть слабым проявлением мультиплетных максимумов, характеризующих кристаллическую структуру *o*-ММТ. Соответствующие дифракционные максимумы наблюдаются в этой угловой области и на дифрактограмме *o*-ММТ.

Введение в композит кроме 4 % *o*-ММТ соединений цинка (рис. 5, кривая 3) вызывает исчезновение дифракционного максимума при $2\theta_{max}=5,47^\circ$, характеризующего слоистую кристаллическую структуру *o*-ММТ, что свидетельствует об эксфолиации *o*-ММТ. На дифрактограмме этого нанокompозита присутствует лишь аморфное галло ($2\theta_{max} \approx 20,15^\circ$), характеризующее ближний порядок при трансляции в пространстве фрагментов диизоцианатных и олиготетраметиленгликольных

звеньев молекулярных цепей и едва заметный след ($2\theta_{max} \sim 24,2^\circ$) мультиплетных максимумов, характеризующих кристаллическую структуру *o*-ММТ (рис. 5, кривая 3). Такая дифракционная картина может свидетельствовать об образовании в межмолекулярном пространстве этого полимера донорно–акцепторных комплексов при участии *o*-ММТ, катионов Zn^{2+} и полярных фрагментов полимерной матрицы, а также формировании полимер–металлических комплексов при участии $Zn(acac)_2$. Сравнительными ИК-спектроскопическими исследованиями К-4 и К-4/Зп-м (рис. 4) подтверждено взаимодействие Зп-м с полимерной матрицей.

На дифрактограмме К-16 проявляется слабый дифракционный максимум при $2\theta_{max} \approx 4,2^\circ$, который свидетельствует об образовании интеркаляционной системы путем внедрения фрагментов макромолекул в межслоевое пространство. При этом брегговское расстояние (d) между кристаллическими плоскостями слоистого алюмосиликата возросло до $2,1$ нм ($d_{001}=2,1$ нм), по сравнению с $d_{001}=1,15$ нм в объеме *o*-ММТ. Кроме того, на дифрактограмме этого нанокompозита присутствуют как аморфное галло ($2\theta_{max} \approx 20,1^\circ$), которое характеризует аморфную структуру полиуретановой матрицы, так и все мультиплетные максимумы в области 2θ от 23 до 28° и от 33 до 38° , присущие кристаллической структуре *o*-ММТ.

Обнаруженная зависимость тонкой структуры исследуемых нанокompозитов от содержания в их составе металлосодержащих модификаторов явилась обоснованием необходимости исследований их микрогетерогенной структуры (на наноразмерном уровне). Так, из анализа профилей интенсивности малоуглового рассеивания рентгеновских лучей, представленных как в виде зависимости I от q (рис. 6), так и $s^3\tilde{I}$ от s^3 в соответствии с работами Руланда [17, 18]: $s^3\tilde{I}=f(s^3)$, где I ,

Таблица 4. Параметры микрогетерогенной структуры нанокompозитов

Состав композита	l_p , нм	Q , отн. ед.
К-4	7,4	1,37
К-4/Zn-м	8,6	1,20

\tilde{I} – интенсивность рассеивания рентгеновских лучей после внесения коллимационной поправки и при щелевой коллимации первичного пучка излучения; s и q – прямое и наведенное значение волнового вектора в пространстве обратной решетки ($s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$, $q = 2\pi s$), следует, что исследуемые системы характеризуются микрогетерогенной структурой. Вместе с тем, отсутствие интерференционного максимума на профилях интенсивности рассеивания рентгеновских лучей этих нанокompозитов свидетельствует о стохастическом характере размещения в пространстве микрообластей гетерогенности, которыми, с одной стороны, являются кристаллиты *o*-ММТ и металлополимерные комплексы, а с другой – микрообласти полимерной матрицы, в объеме которых контраст электронной плотности $\Delta\rho \approx 0$.

Эффективный размер микрообластей гетерогенности исследуемых полимерных систем оценен [18] путем определения диапазона гетерогенности (l_p). Этот структурный параметр непосредственно связан со средним диаметром микрообластей гетерогенности в двухфазной системе ($\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle + \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

где: φ_1 , φ_2 – объемные части обеих микрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Установлено, что в объеме образца ПУ-4 присутствуют микрообласти гетерогенности с эффективным размером $l_p \approx 7,4$ нм (табл. 4). Близкий по величине эффективный размер микрообластей гетерогенности присущ также К-4/Zn-м.

Еще одной важной характеристикой микрогетерогенной структуры исследуемых полиуретановых нанокompозитов является относительный уровень гетерогенности структуры. С этой целью был проведен расчет инварианта Порода [19]:

$$Q = \int_0^\infty q \tilde{I}(q) dq.$$

Этот параметр характеризует интегральную интенсивность рассеивания рентгеновских лучей двухфазной системой и имеет прямую связь с среднеквадратичной флуктуацией электронной плотности ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в ее объеме:

$$Q \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

при этом $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, где φ_1 , φ_2 и ρ_1 , ρ_2 – объемная часть и электронная плотность микрофаз ($\langle \rangle$, \propto – знаки усреднения и прямой пропорциональности соответственно).

Из приведенных в табл. 4 значений инварианта Q следует, что наибольшим уровнем гетерогенности структуры характеризуется К-4, а наименьшим –

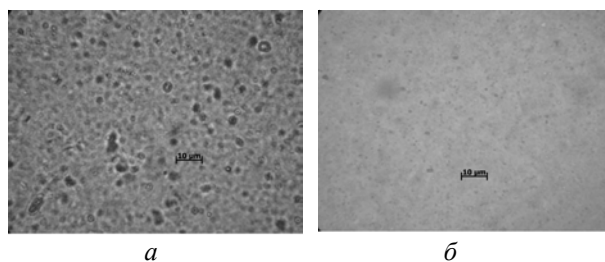


Рис. 7. Микрофотографии К-4 (а) и К-16 (б)

К-4/Zn-м, так как в последнем нанокompозите присутствуют наночастицы разного типа (*o*-ММТ, донорно-акцепторные комплексы с хлоридом и ацетилацетонатом цинка).

Таким образом, структурная организация полученных нанокompозитов зависит от наличия в их составе модифицирующих добавок.

Результаты рентгенографических исследований согласуются с результатами оптических исследований (рис. 7), демонстрирующих улучшенное распределение частиц интеркалированного *o*-ММТ в объеме композита.

Проведено сравнительное термогравиметрическое исследование (рис. 8) К-4 и К-16. Потеря 5 % массы К-4 при нагревании происходит при температуре на 92 °С выше, чем К-16, что может быть обусловлено особенностями структуры К-4, замедляющей диффузию кислорода, обуславливающего термоокислительную деструкцию: τ_5 К-4 (312 °С) > К-16 (220 °С) [20]. Результаты исследования термогравиметрии коррелируют с исследованиями паропроницаемости (табл. 3).

Таким образом, получены монтмориллонитсодержащие пленкообразующие композиты, где монтмориллонит органофилизирован как катионоактивным ПАВ – гексадецилтриметиламмоний бромидом, так и трис-(гидроксиметил)аминометан хлоридом. Структура полученных материалов подтверждена ИК-спектроскопи-

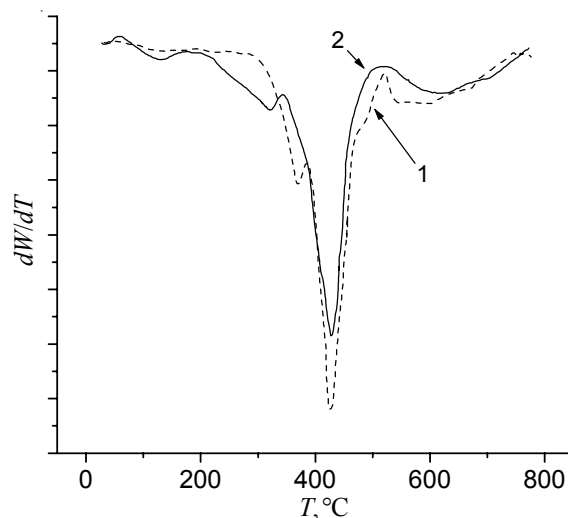


Рис. 8. Кривые ДТГ К-4 (1) и К-16 (2)

ческими и рентгенографическими исследованиями. Их модифицирование соединениями цинка сопровождается перераспределением системы водородных связей в композите и взаимодействием катионов цинка с

полимерной цепью, что способствует эксфолиации *o*-ММТ. Оптимальными физико-механическими свойствами и термоокислительной устойчивостью обладает композит, содержащий 4 % *o*-ММТ.

Литература

1. Романовский Б.В., Макина Е.В. // Соросовский образов. журн. - 2004. - 8, № 2. - С. 50-55.
2. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. - К. : Наук. думка, 1988. - С. 248.
3. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. - 2003. - V. 28. - P. 1539-1641.
4. Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E. // Adv. Polym. Sci. - 1999. - Vol. 138. - P. 107-154.
5. Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y. J. [et al.] // Mater. Res. - 1993. - Vol. 8. - P. 1174-1182.
6. Свойства органических соединений / Под. ред. А.А. Потехина, справочник. - Л.: Химия, 1984. - 520 с.
7. Патент України 7346. МПК⁷ И28 С3/00, С 01 С/18 / Спосіб одержання органічно модифікованого шаруватого силікату / Ю.В. Савельев, В.І. Литвяков, В.Г. Серов. - Опубл. 25.11.08. Бюл. №22.
8. Грим Р. Минералогия и практическое использование глины / Пер. с англ. под ред. В.П. Петрова. - М.: Мир, 1967. - С. 405.
9. Робота Л.П., Савельев Ю.В., Кузьмак Н.А. и др. // Полімер. журн. - 2005.- №3. - С. 186-194.
10. ГОСТ 15139. Пластмассы. Методы определения плотности.
11. ГОСТ 14236. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
12. ГОСТ 22900. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения.
13. ГОСТ 4650. Пластмассы. Методы определения водопоглощения.
14. Гринье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. - М: Физматгиз, 1961. - 604 с.
15. Kim D.S., Lee K.M. // J. Appl. Polym. Sci. - 2003. - Vol. 90, N 10. - P. 2629-2633.
16. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, прикладное руководство. - М.: Мир, 1963. - С. 583.
17. Ruland W. // J. Appl. Cryst. - 1971. - 4, N 1. - P. 70-73.
18. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. - Z. Polymere. Part B. - 1971. - 247, N 1. - S. 835-843.
19. Ruland W. // J. Appl. Cryst. - 1971. - 4, № 1. - P. 70-73.
20. Шляпников Ю.А. // Успехи химии. - 1981. - 50, № 6. - С. 1105-1140.

Поступила в редакцию 7 мая 2014 г.

Властивості та структура композитів, що містять органофілізований монтморилоніт

Л.П. Робота, Н.Й. Пархоменко, А.Н. Гончар, В.І. Литвяков, В.Г. Серов, В.І. Штомпель, Г.М. Чумікова, Ю.В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Отримані монтморилонітвмісні плівкотвірні композити, де монтморилоніт органофілізовано (о-ММТ) як катіоноактивним ПАР – гексадецилтриметиламмоній бромідом, так і трис(гідроксиметил)амінометан хлоридом, що підтверджено ІЧ-спектроскопічними та термогравіметричними дослідженнями. Структуру отриманих матеріалів досліджено методом ІЧ-спектроскопії (в т.ч. шляхом комп'ютерної обробки спектрів) і рентгенографії. Модифікування монтморилонітвмісних композитів ацетилацетонатом цинку та його хлоридом супроводжується перерозподілом системи водневих зв'язків у композитах за участю катіонів цинку, о-ММТ і полярних фрагментів полімерного ланцюга, що сприяє екзофоліації о-ММТ. Оптимальні фізико-механічні властивості та підвищену термоокиснювальну стійкість має композит, що містить 4 % о-ММТ.

Ключові слова: композити, монтморилоніт, модифікування, властивості, міжмолекулярні взаємодії, інтеркаляція.

Properties and structure of composites, comprising organophilized montmorillonite

L.P. Robota, N.I. Parkhomenko, A.N. Gonchar, V.I. Litvyakov, V.G. Sierov, V.I. Shtompel, G.M. Shumikova, Yu.V. Savelyev

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Montmorillonite-comprising film-forming composites where montmorillonite has been organophilized (o-MMT) with both cationic surfactant - hexadecyltrimethylammonium bromide and tris(hydroxymethyl) aminomethane chloride (TGAM), that has been confirmed by IR-, and thermogravimetric study, have been prepared. The structure of obtained materials has been studied by IR-spectroscopy (including the computer processing of the spectra) and X-ray scattering. Materials modification with Zn acetylacetonate and its chlorides results in hydrogen bonds redistribution with the participation of Zn-cations, o-MMT and polar fragments of polymeric chain providing the o-MMT exfoliation. The composite, comprising 4 % o-MMT possesses the optimal physic-mechanical properties and increased thermooxidative stability.

Key words: composites, montmorillonite, organophilization, modification, properties, intermolecular interactions, intercalation.