

УДК 655.652+678.541+678.012

Дослідження властивостей полімерних композицій на основі функціоналізованих кополімерів і олігомерів рослинних олій, що містять модифікований монтморилоніт

В.Д. Мишак, В.В. Семиног, В.В. Мужев

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

Отримано прищеплені кополімери, синтезовані на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом і реакційноздатного олігомеру лляної олії, що були використані як матриці при створенні органо-полімерних нанокомпозитів, які містять як нанонаповнювач модифікований монтморилоніт. Для надання органофільних властивостей та для кращої сумісності органічних і неорганічних компонентів проведено модифікацію поверхні монтморилоніту. Як модифікатор використано діетаноламін. Методом ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру модифікованого монтморилоніту. Результати проведених реологічних і фізико-механічних випробувань отриманих нанокомпозитів показали, що наповнені полімерні нанокомпозити мають кращі властивості у порівнянні з вихідним кополімером. Встановлено, що модифікований монтморилоніт є активним наповнювачем при створенні наноструктурованих полімерних систем.

Ключові слова: прищеплений кополімер, нанонаповнювач, модифікація, монтморилоніт, нанокомпозити.

Вступ.

Розвиток виробництва полімерних композиційних матеріалів і безперервне розширення областей їх застосування сприяє створенню функціональних наповнювачів. Це зумовлено тим, що переробка полімерних матеріалів у виробі висуває підвищені вимоги до наповнювачів, які повинні забезпечувати екологічну безпеку, високі термо- і вогнестійкість, бар'єрні властивості при максимальній продуктивності технологічного устаткування. Інтерес до функціональних наповнювачів пов'язаний одночасно і з економікою: використання їх при створенні полімерних композицій дає змогу істотно зменшити витрати на дорогі антипірени.

Аналіз проведених останнім часом вітчизняних і зарубіжних робіт свідчить про високу перспективність досліджень в області полімерних нанокомпозиційних матеріалів. На сьогодні велику зацікавленість серед розробників полімерних матеріалів викликають нанорозмірні шаруватосилікатні наповнювачі (органоглини), які вже за невеликого вмісту (до 5 % мас.) у полімерній матриці приводять до збільшення модуля пружності, міцності, підвищення термо-, тепло- і стійкості до горіння, зниження газопроникності матеріалу [1–4].

Шаруваті силікати мають досить специфічні властивості – різкий спад міцності при зволоженні, розрідження при динамічних навантаженнях, набухання при зволоженні і усадку при висушуванні. Гідрофільність

алюмосилікатів спричиняє їх несумісність з органічною полімерною матрицею – це основна проблема, яку доводиться долати при створенні полімерних нанокомпозитів, що може бути вирішена шляхом модифікації глини органічною речовиною.

Модифікація силікатів може бути здійснена шляхом заміщення неорганічних катіонів всередині прошарків органічними катіонами. Заміщення катіонними поверхнево-активними речовинами збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію глини і надає поверхні глини гідрофобні властивості. Модифіковані вищевказаним шляхом глини краще поєднуються з полімерами і утворюють шарувато-полімерні нанокомпозити. Поряд з іонними органічними модифікаторами глини можуть бути використані неіонні модифікатори, які зв'язуються з поверхнею глини за рахунок водневих зв'язків. У деяких випадках органоглини, отримані з використанням неіонних модифікаторів, виявляються більш хімічно стабільними, ніж органоглини, отримані з використанням катіонних модифікаторів [5].

Створення на основі шаруватих силікатів нових органоглин функціональної дії, що забезпечують підвищення експлуатаційних властивостей промислових полімерів, а також розробка енерго-, ресурсозберігаючих та екологічно безпечних технологічних процесів їх отримання та суміщення з полімерною матрицею є

науково значимим і актуальним завданням. Не менш важливе розширення розмаїття та функціональності органомодифікаторів шаруватих силікатів, які можуть забезпечити високий ступінь ексfolіації шаруватих частинок у неполярних матрицях. Модифікування нових шаруватосилікатних нанокмполімерів дає змогу розширити області їх застосування як конструкційних матеріалів з підвищеними значеннями жорсткості, міцності та вогнестійкості.

Мета роботи – створення наноструктурованих полімерних матеріалів, що містять нанонаповнювач, вивчення процесу формування і властивостей нанокмполімерів на основі прищеплених кополімерів, що містять як наповнювач модифікований монтморилоніт. Проведення досліджень впливу нанонаповнювача на структурування полімерних матриць, знаходження оптимального співвідношення компонентів, які забезпечать спеціальні функціональні та покращені властивості і визначають різноманітність областей їх застосування.

Експериментальна частина.

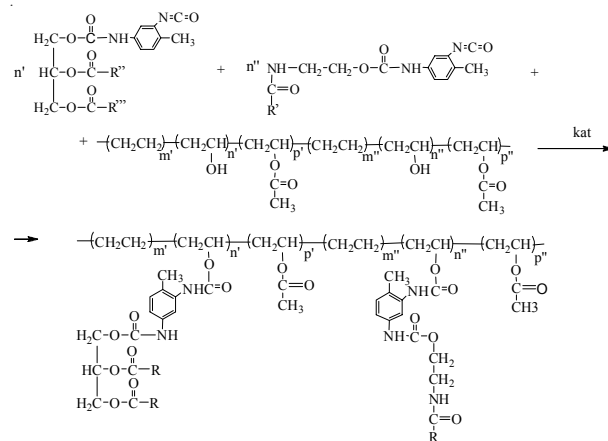
Для досліджень і створення наноструктурованих полімерних систем як матриці було використано прищеплені кополімери, синтезовані на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА) та реакційноздатних олігомерів рослинних олій.

У роботі використаний кополімер етилену з вінілацетатом марки „Еватан” 4055, в якому вміст вінілацетатних (ВА) груп 40 % (продукт фірми „Атофіна”, Франція). Функціоналізацію термопласту проводили реакцією амінолізу. Як функціоналізуючий агент використовували моноетаноламін. Вміст гідроксильних груп у функціоналізованому КЕВА становить 1,48 % мас.

Для отримання реакційноздатних олігомерів рослинних олій використано висихаючу лляну олію, склад і властивості якої наведено в таблиці.

Синтез реакційноздатних олігомерів проводили в дві стадії: на першій отримували реакційноздатні олігомери рослинних олій; на другій на їх основі синтезували ізоціанатвмісні олігомери. Прищеплений кополімер синтезували за реакцією уретаноутворення між OH-групами гідроксилвмісного КЕВА 4055 і NCO-групами ізоціанатвмісного реакційноздатного олігомеру (РЗО) лляної олії за мольного співвідношення OH:NCO=1:1. Для цього брали 20 %-вий розчин функціоналізованого КЕВА 4055 в толуолі та поміщали його у тригорлий реактор, оснащений мішалкою та зворотним холодильником, і додавали моноізоціанатуретан РЗО лляної олії. Як каталізатор використовували дибутилдилаурат олова. Суміш ретельно перемішували протягом 0,5 год., потім підвищували температуру

піщаної бані до 70 °С. Періодично відбирали проби для визначення вмісту ізоціанатних груп. Реакцію припиняли після зникнення NCO-груп. Схема реакції гідроксилвмісного КЕВА з ізоціанатвмісними реакційноздатними олігомерами рослинних олій наведена нижче:



де R, R', R'' – залишки жирних кислот.

Детально методика синтезу прищеплених кополімерів, структура та їхні властивості описані авторами в роботах [7, 8].

Як наповнювач для полімерної матриці було використано бентонітову глину, (Дашуківське родовище, Черкаська область, Україна). Основний мінерал – монтморилоніт, загальна формула (Na, Ca)_{<0,4} (Al, Mg, Fe)₂₋₃ [(Si, Al)₄O₁₀]*nH₂O, вміст монтморилоніту в бентонітовій глині 85,3±3 %, який характеризується структурою, що складається з декількох шарів з товщиною одного шару 1,0–1,5 нм і розміром 100–200 нм [9];

Для використання монтморилоніту як нанонаповнювача необхідна модифікація поверхні частинок. З метою впливу монтморилоніту на властивості поверхні проведено катіонне заміщення іонів природного обмінного комплексу мінералу на іони натрію та отримана натрієва форма монтморилоніту (Na⁺монтморилоніт). Для надання їй органіфільних властивостей та сумісності органічних і неорганічних компонентів при створенні глино-полімерних нанокмполімерів проведено модифікацію поверхні силікату.

Як модифікатор використано діетаноламін, який попередньо змішували з 0,1 н розчином соляної кислоти за співвідношення, рівного 1:1, та додавали Na⁺ монтморилоніт. Отриману суміш ретельно перемішували за температури 25 °С та диспергували в 1000 мл дистильованої води при інтенсивному перемішуванні

Таблиця. Склад і властивості лляної рослинної олії [6]

Олія	Молекулярна маса	Кінематична в'язкість, · 10 ⁻⁶ м ² /с	Вміст кислот, %				Властивості		
			Насичені	Олеїнова	Лінолева	Ліноленова	Йодне число	Кислотне число	Число омилення
Лляна	890	15,5	10	22	16	52	180–205	5	184–195

протягом 5 хв. Далі отриману суспензію переносили в ємкості центрифуги та протягом 10 хв. центрифугували за швидкості 10000 об/хв, декантували верхній шар води, додавали 50 мл дистильованої води, перемішували та знову центрифугували. Промивання за допомогою центрифуги повторювали 3 рази. Потім висушували у термошафі за температури 40 °С, промивали ацетоном та знову висушували до постійної маси.

Структурні особливості зразків модифікованого монтморилоніту вивчали ІЧ-спектроскопічним методом. ІЧ-спектри вихідних і кінцевих продуктів реакції отримували на Фур'є-спектрометрі „ТENSOR 37” BRUKER в області 400–4000 см⁻¹ за температури 25±1 °С.

Полімерні композиції з вмістом нанонаповнювача 0,02; 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 0,75 і 1,00 % мас. готували змішуванням 20 %-вого розчину кополімеру в толуолі та нанонаповнювача у відповідності з заданими пропорціями. Розподіл нанонаповнювача в об'ємі композиції забезпечували шляхом механічного перемішування до гомогенного стану протягом 10–15 хв. (за температури 45 °С). Твердження нанокомпозитів відбувалось протягом 6–8 год. у вакуумній термошафі з періодичним підігріванням до температури 45–55 °С. Потім зразки залишали на 40 год. за кімнатної температури до повного твердження.

З отриманих композицій формували зразки для реологічних, фізико-механічних та інших досліджень.

Реологічні дослідження нанокомпозитів проводили на реометрі марки AR 2000 ex (фірма TA Instruments, США) з вимірювальною системою площина–площина (паралельні пластини діаметром 20 мм). Випробування проводили за температур 120 та 150 °С двома методами: вимірювання реологічних характеристик у потоці (flow) і методом осциляції, в інтервалі частот 0,1 – 100,0 рад/с. Для всіх досліджуваних зразків отримані показники в'язкості, напруг зсуву за різних швидкостей зсуву і температур.

Фізико-механічні дослідження проводили на розривній машині 2166 P-5 за ГОСТ 11262-80. Швидкість руху верхньої траверси становила 5 мм/хв.

Вимірювання механічної міцності проводили на зразках нанокомпозитів у вигляді смужок товщиною 2 мм, шириною 5 мм і довжиною робочої частини 20 мм. Визначали граничне значення розривної міцності (σ_р) і відносного подовження (Δε) та розраховували їх середнє значення за п'ятьма зразками.

Результати дослідження та їх обговорення.

Модифікація поверхні монтморилоніту дає змогу, по-перше, зруйнувати агломерати, утворені в результаті злипання окремих кристалітів шаруватого силікату. По-друге, сформувати органофільні шари в результаті обміну іонів натрію в міжшаровому просторі глини, що знизить поверхневу енергію на межі розподілу фаз і збільшить термодинамічну сумісність органоглини з полімерною матрицею. По-третє, дає змогу досягти інтеркальованого та ексфоліюваного стану глинистих

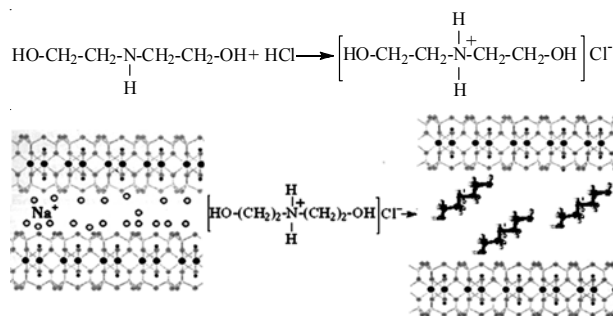


Рис. 1. Схематичне зображення процесу модифікації натрієвої форми монтморилоніту діетаноламоній хлоридом

шарів, що приводить до ізотропії фізико-механічних характеристик матеріалу у всьому об'ємі. По-четверте, досягти такого рівня адгезійної взаємодії поверхні наповнювача з матрицею, який зумовлює високі фізико-механічні характеристики кінцевого матеріалу [10].

На рис. 1 наведено схематичне зображення монтморилоніту у натрієвій формі та процес його модифікації діетаноламоній хлоридом.

Введення в міжплощинну галерею силікату молекул модифікатора дає змогу збільшити відстань між шарами силікату перед його введенням у полімерну матрицю [11], що полегшує розшарування силікату при формуванні композиту та забезпечує краще розподілення його в полімерній матриці.

Отриманий модифікований монтморилоніт було досліджено методом ІЧ-спектроскопії.

В ІЧ-спектрі модифікованого монтморилоніту (рис. 2, крива 2) наявні смуги поглинання кальцитів в областях 798 і 706 см⁻¹, смуга за 1005 см⁻¹ відповідає валентним коливанням Si–O–Si тетраєдрів каркасу, а смуги 470 і 504 см⁻¹ – деформаційним коливанням групи Me–O. Спостерігається поява нових смуг поглинання в спектрі модифікованого монтморилоніту в областях 1040 і 1150 см⁻¹, що пов'язано з деформаційними коливаннями C–H групи, та поява широкої

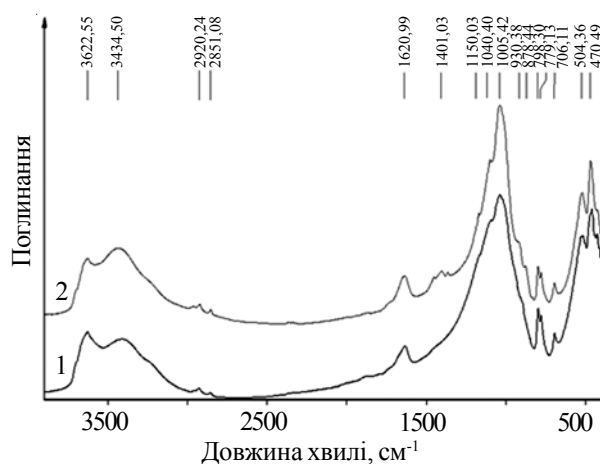


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного (1) і модифікованого монтморилоніту (2)

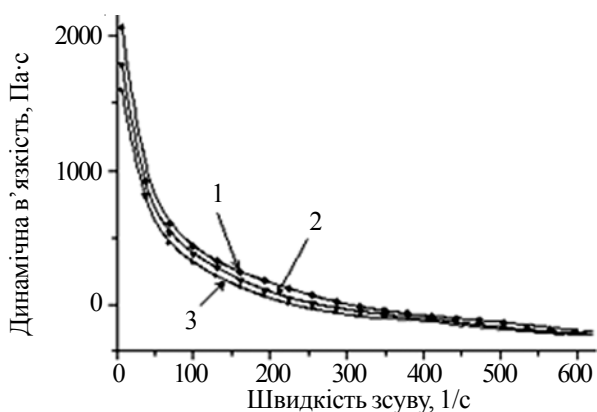


Рис. 3. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву за температури 150 °С: 1 – вихідний кополімер; 2 – вміст модифікованого монтморилоніту 0,05 % мас.; 3 – вміст модифікованого монтморилоніту 0,1 % мас.

смуги поглинання з трьома піками в області (1375–1454 cm^{-1}), що пов'язано з коливаннями валентних і деформаційних N–H груп, які з'явилися в результаті реакції модифікації, а також спостерігаємо появу плеча з піками 878 і 930 cm^{-1} , що належать до коливань спиртових OH груп. Поява цих смуг у спектрах модифікованого монтморилоніту, дає змогу зробити висновок про заміщення катіонів натрію на катіони диметилоламоній хлориду під час реакції іонного обміну.

Отримано наноккомпозити на основі прищепленого кополімеру з різним вмістом нанонаповнювача. Проведено реологічні дослідження отриманих композитів. Реологічні властивості наповнених композицій визначаються хімічною природою полімерної матриці і наповнювача, взаємодією між компонентами, а також можливістю утворення за певних ступенів наповнення досить міцної просторової структури. На рис. 3 наведені криві залежності динамічної в'язкості від швидкості зсуву для вихідного прищепленого кополімеру та наповнених модифікованим монтморилонітом систем за температури 150 °С.

З рис. 3 видно, що реологічна поведінка наповнених систем за низьких і високих швидкостей зсуву різна. За низьких швидкостей зсуву в'язкість ненаповненого кополімеру вища, в порівнянні з в'язкістю наповнених систем і знижується з підвищенням ступеня наповнення композиції модифікованим монтморилонітом. Зазвичай наповнення полімерів дисперсними частинками супроводжується зростанням в'язкості системи [12]. Однак, при використанні як наповнювача модифікованої глини спостерігається зворотний ефект, відбувається зниження в'язкості наповненої композиції. За високих швидкостей зсуву ступінь наповнення на в'язкість не впливає, оскільки в'язкість нанонаповненого композиту за високих швидкостей зсуву, в першу чергу, визначається реологічними властивостями полімерної матриці. Використання модифікованого монтморилоніту як нанонаповнювача не приводить до підвищення

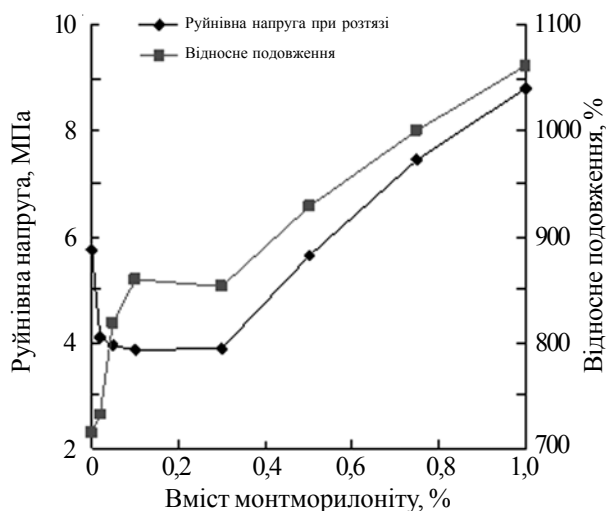


Рис. 4. Залежність фізико-механічних характеристик наноккомпозитів від концентрації вихідного монтморилоніту

в'язкості розплаву та не ускладнює процес переробки таких наноккомпозитів.

З метою оцінки залежності міцнісних характеристик від типу та вмісту нанонаповнювача було проведено фізико-механічні випробування отриманих композитів. Механічні характеристики – розривна міцність і відносне подовження отриманих наноккомпозитів, що містять як наповнювач вихідний та модифікований монтморилоніт, зображені на рис. 4 і 5.

Результати фізико-механічних випробувань показують (рис. 4), що при збільшенні концентрації вихідного монтморилоніту до 1 % мас. спостерігається стрімке підвищення відносного подовження (більше ніж на 300 %). Цей позитивний прояв ефекту зростання відносного

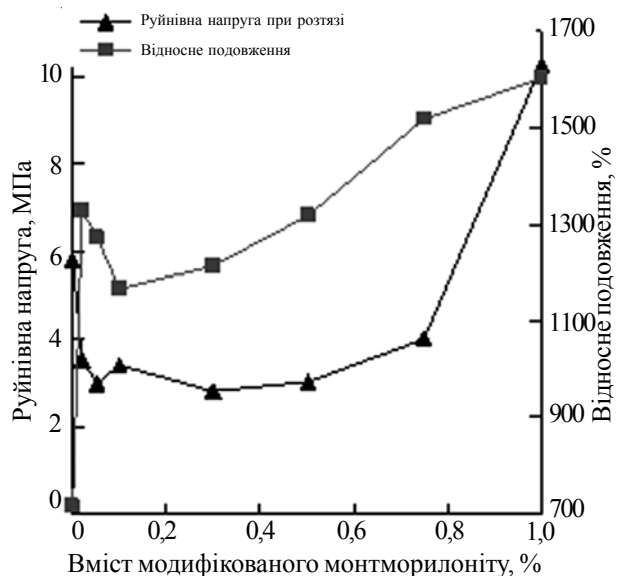


Рис. 5. Залежність фізико-механічних характеристик наноккомпозитів від концентрації модифікованого монтморилоніту

поводження може бути пов'язаний з особливостями його хімічної будови. На кривих розривної міцності отриманих композитів спостерігається зниження показників вже при додаванні 0,02 % мас. монтморилоніту. Отримані результати фізико-механічних досліджень дають змогу зробити припущення, що причиною зниження міцнісних показників органо-неорганічних композитів порівняно з матрицею може бути порушення міжмолекулярної взаємодії її макроланцюгів, а також органо-фобна поверхня монтморилоніту.

Результати фізико-механічних випробувань композитів, що містять як наповнювач модифікований монтморилоніт показують, що розривна міцність композитів залежить від вмісту нанонаповнювача. На кривих розривної міцності (рис. 5), спостерігається зниження показників розривної міцності при додаванні 0,02 % мас. модифікованого монтморилоніту. При цьому спостерігаємо стрімке зростання показників відносного видовження в два рази за цієї ж концентрації модифікованого монтморилоніту. Можна припустити, що в процесі модифікації монтморилоніту відбувається руйнування агрегатів частинок глини, при цьому їхні розміри зменшуються, зростають їх число і питома поверхня, що зумовлює більш високий ступінь взаємодії між матрицею та частинками, внаслідок чого відбувається покращення

фізико-механічних характеристик.

Виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок, що нанорозмірний модифікований монтморилоніт є активним наповнювачем щодо цієї полімерної матриці.

Висновки.

Отже, в ході роботи проведено модифікацію натрієвої форми монтморилоніту діетаноламіном. Отримані результати ІЧ-спектроскопії модифікованого монтморилоніту дали змогу зробити висновок про заміщення катіонів натрію на катіони діетаноламоній хлориду.

Отримано нанокompозити на основі прищеплених кополімерів з використанням поновлюваної, екологічно-безпечної природної сировини – рослинної олії, які містять як нанонаповнювач модифікований монтморилоніт. Реологічні дослідження отриманих нанокompозитів показали, що використання модифікованого монтморилоніту як нанонаповнювача, не приводить до підвищення в'язкості розплаву, та не ускладнює процес переробки таких нанокompозитів. За результатами проведених фізико-механічних випробувань отриманих нанокompозитів встановлено, що розривна міцність та відносне видовження композитів залежать від вмісту нанонаповнювача.

Література

1. Mikitaev A. K., Bedanokov A. Y., Lednev O. B., Mikitaev M. A. Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays/polymers. *Polymers, Polymer blends, Polymer Composites, Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application*: New York. Nova Science Publishers, 2006:112. ISBN: 1-60021-168-2.
2. Rezanova N.M., Plavin V.P., Rezanova V.G., Budash Y.O., Bogatyrev V.M. Influence of nano-additives on the structure formation processes in the melts of the mixtures. *Polymer J. (Ukr.)*, 2016, **38**, no 3: 218-224.
3. Demidenok K. V., Bakhov F. N., Cherkina W. Yu, S. V. Aleshinskaya S. V. Mixed compositions based on polyethylene wax and organomodification of montmorillonite. *Internet-journal "Naukovedenie"*, 2013, **55**: 1-9. <http://publ.naukovedenie.ru>
4. Chang J. -H., An Y. U., Kim S. J. Poly(butylene terephthalate)/organoclay nanocomposites prepared by in situ interlayer polymerization and its fiber (II). *Polymer*, 2003, **44**: 5655-5661.
5. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Ladislav J.S., Smith J.G., Connell J.W. Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduced charge organoclays. *Polymer*, 2003, **44**: 2231-2241.
6. Orlova O.V., Fomicheva T.N., Okunchikov A.Z., Kursky G.R. *Technologiya lakov i krasok*. Moskva: Khimiya, 1980:392. ISBN 5-7245-0515-0.
7. Myshak V. D., Siryk O. M., Grishchenko V. K., Lebedev Ye.V. Synthesis and structural features of the reactive oligomers on the basis of vegetable oils. *Polymer J. (Ukr.)*, 2012, **34**, no 3: 293-297.
8. Myshak V. D., Siryk O. M., Grishchenko V. K., Muzhev V.V., Davidenko V.V., Gomza Yu.P., Lebedev Ye.V. Structure and properties of composite materials based on functionalized ethylene-vinyl acetate copolymers. *Polym. J. (Ukr.)*, 2011, **33**, no 3: 234-243.
9. Tjong S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials science and engineering*. 2006, **53**: 73-197.
10. Mittal V. *Polymer nanotube nanocomposites. Synthesis, Properties and Applications*: New Jersey, Wiley, 2010:460. ISBN: 978-0-470-62592-7.
11. Pomogailo A. D. Synthesis and intercalation chemistry of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *High molecular compounds*, 2006, **48**, no 7: 1318-1351.
12. Zaikin A.E., Molokin V.V. Effect of the filler distribution on the interfacial viscosity of the heterogeneous polymer blends. *J. of Appl. Chem.*, 2001, **47**, no7: 1166-1169.

Надійшла до редакції 20 лютого 2017 р.

Исследование свойств полимерных композиций на основе привитых сополимеров и олигомеров растительных масел, содержащих модифицированный монтмориллонит

В.Д. Мишак, В.В. Семиног, В.В. Мужев

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

Получено привитые сополимеры, синтезированные на основе функционализованного сополимера этилена с винилацетатом и реакционноспособного олигомера льняного масла, которые были использованы в качестве матрицы при создании органо-полимерных нанокомпозигов, содержащих в качестве нанонаполнителя модифицированный монтмориллонит и углеродные нанотрубки. Для придания органофильных свойств и для лучшей совместимости органических и неорганических компонентов проведена модификация поверхности монтмориллонита. В качестве модификатора был использован диэтаноламин. Методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было исследовано строение модифицированного монтмориллонита. Результаты проведенных реологических и физико-механических испытаний полученных нанокомпозигов показали, что наполненные полимерные нанокомпозиговы демонстрируют лучшие свойства по сравнению с исходным сополимером. Установлено, что модифицированный монтмориллонит является активным наполнителем при создании наноструктурированных полимерных систем.

Ключевые слова: привитой сополимер, нанонаполнитель, модификация, монтмориллонит, нанокомпозиговы.

Studying the properties of polymer compositions based on graft copolymers and oligomers vegetable oils containing modified montmorillonite

V.D. Myshak, V.V. Seminog, V.V. Myzhev

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske Ave., 02160 Kyiv, Ukraine

The graft copolymers synthesized based on functionalized of a copolymers of poly(ethylene- vinyl acetate) and the reactive oligomer of linseed oil that was used as a matrix when creating organic-polymer nanocomposites containing as nanofiller modified montmorillonite and carbon nanotubes was obtained. To provide organophilic properties and for better compatibility of organic and inorganic components, surface modification of montmorillonite was carried out. As modifier diethanolamin was used. The structure of the modified montmorillonite by the method of IR-spectroscopy and x-ray analysis was researched. The results of rheology and physico-mechanical testing of nanocomposites showed that the filled polymer nanocomposites have better properties compared to the original copolymer. Modified montmorillonite is active filler when creating of nanostructured polymer systems was determined.

Keywords: grafted copolymer, nanofillers, modification, montmorillonite, nanocomposites.