

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІУРЕТАН-МОНТМОРИЛОНІТ

Ю.В. Савельєв, Л.П. Робота, Г.М. Чумікова,
Н.І. Левченко, О.Р. Ахранович

*Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної Академія наук України
Харківське шосе 48, 02160 Київ-160*

Одержано нові наноккомпозитні матеріали на основі поліуретанів різної структури, природного і модифікованого монтморилоніту. Досліджено фізико-механічні властивості одержаних плівкових матеріалів та характер їхнього горіння. Одержані композиції можуть розглядатися як перспективні біомедичні матеріали.

New nanocomposites based on polyurethanes of different structure pillared with natural or modified montmorillonite were obtained. Physicomechanical properties of the materials and their combustion character were examined. The materials obtained may be believed to be perspective biomedical materials.

Вступ

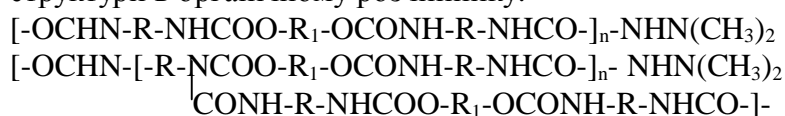
Поліуретани, як сегментовані блокспівполімери, знаходять широке застосування для біомедичних цілей [1], але їхня відносно висока проникність щодо повітря та водяної пари є істотним недоліком, що стримує використання цих матеріалів. Для вирішення цієї проблеми можуть бути застосовані різноманітні хімічні підходи. Одним з них є заміна олігоефірної складової макромолекули на більш гідрофобну, або інкорпорування в полімерну матрицю іншого полімера [2].

В останній час значно зріс інтерес до диспергування у полімерах як неорганічних шаруватих силікатів, так і їхніх органічно модифікованих аналогів, особливо для поліпшення механічних властивостей при низьких рівнях наповнення. Введення інтеркальованих або розшарованих органічно модифікованих неорганічних речовин в полімерну матрицю значно підвищує бар'єрні властивості при дуже низьких концентраціях.

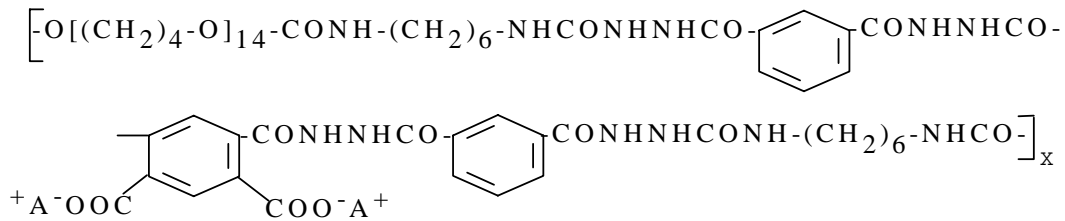
Органічно-неорганічні наноккомпозити є перспективними матеріалами тому, що характеристики гібридів можуть істотно відрізнятися від властивостей полімерної матриці та наповнювача.

Експериментальна частина

Для одержання нових композитів нами синтезовані [3] поліуретанові матриці різної структури в органічному розчиннику:



та іономірні вододиспергуючі поліуретани з рН 7-8, що містять карбоксильні групи [4]:



Як неорганічний компонент використано шаруваті силікати – монтморилоніт Черкаського родовища - природний і модифікований алкіламонієвими (C_{20} і C_{22}) сполуками. Одержані композити містять 1, 3, 5, 10 і 15% силікатів.

З метою одержання нанорозмірних частинок, монтморилоніт було піддано набуханню в толуолі (або диметилформаміді); вміст монтморилоніту 3%. Розмір частинок, визначений за допомогою фотоелектроколориметра, складав 75-100 нм. 3% розчин поліуретану було змішано з 3% дисперсією монтморилоніту. При перемішуванні композицію нагрівали до 60°C протягом 4 год., а далі при кімнатній температурі перемішували протягом 24 год. Одержану композицію виливали на скляну підкладнку. Плівковий матеріал було сформовано при 60-70°C з подальшим висушуванням у вакуумній шафі.

Нанокompозити на основі йономірного поліуретану та природного монтморилоніту були отримані шляхом введення 3% водної суспензії монтморилоніту з розміром часток біля 100 нм при кімнатній температурі в водну дисперсію полімера. Технологія виготовлення композиційних та плівкових матеріалів аналогічна вищенаведеним.

Результати та їхнє обговорення

Введення природного монтморилоніту та його модифікованого аналога значно впливає на фізико-механічні та бар'єрні властивості композитів. При вмісті в поліуретані 5% мас. органоаміщеного монтморилоніту, розривна міцність має екстремальне значення, перевищуючи показники вихідного помімера на 52%, і супроводжується зменшенням відносного та залишкового подовження (табл. 1). Слід додати, що дані рентгеноструктурного аналізу на великих кутах неповністю корелюють із дослідженнями фізико-механічних та бар'єрних властивостей. Так, найбільші зміни надмолекулярної організації композиційних матеріалів наявні при вмісті 1% модифікованого монтморилоніту, тоді як найбільш значні зміни фізико-механічних властивостей спостерігаються для композитів із вмістом наповнювача 3-5%.

При введенні від 1 до 5% мас. немодифікованого монтморилоніту в йономірні поліуретани (табл. 2) спостерігається поліпшення фізико-механічних властивостей. Максимальна розривна міцність – 45,1 МПа - досягається при вмісті 1% монтморилоніту. При збільшенні частки монтморилоніту поліпшуюються бар'єрні властивості композиційних матеріалів щодо води.

Таким чином, за фізико-механічними характеристиками та водопоглинанням, оптимальний вміст монтморилоніту в композиціях з поліуретанами складає 1-5%.

Відомо, що шаруваті силікати можуть відігравати роль пригнічувачів горіння. Нами проведені дослідження впливу складу композицій йономірного поліуретану з немодифікованим монтморилонітом на процес горіння (табл. 3).

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості поліуретанових композицій з монтморилонітом

Вміст мінералу, % мас.	Модуль пружності $E_{50\%}$, МПа	Розривна міцність, МПа	Відносне подовження, %	Залишкове подовження, %
0	9,92	24,62	700	20,00
1	12,00	25,17	670	18,50
3	12,50	28,30	650	18,00
5	23,00	37,44	550	16,68
10	19,50	20,45	540	35,50
15	14,58	18,75	565	42,50

Таблиця 2. Фізико-механічні (розривна міцність $\sigma_{розр}$; відносне подовження $\epsilon_{відн.}$; залишкове подовження $\epsilon_{залиш.}$) та бар'єрні характеристики поліуретанових композицій

Вміст мінералу, %	$\sigma_{розр}$, МПа	$\epsilon_{відн.}$, %	$\epsilon_{залиш.}$, %	Водопоглинання, %		Втрата ваги після водопоглинання, %	Густина плівок, ρ , г/см ³
				1 год.	24 год.		
0	32,6	1150	35	96,9	194,9	6,96	1,0958
1	45,1	1160	35	80,6	88,9	6,60	1,1052
3	35,9	1100	30	72,6	88,9	6,53	1,1082
5	35,8	1150	25	53,4	51,3	7,53	1,1234
10	22,6	300	13	49,2	33,9	6,00	1,1494
15	15,3	375	25	57,0	47,8	6,08	1,2018
20	8,1	200	10	29,8	51,3	4,79	1,2186

Горючість плівкових композиційних матеріалів на основі іономірного поліуретану з немодифікованим монтморилонітом була досліджена методом вогневої труби згідно з ГОСТ 12.1.044-89. Під час проведення експериментальних досліджень фіксувався максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння (Δt) та втрата маси зразка (Δm). Як видно з табл. 3, введення немодифікованого монтморилоніту в поліуретан істотно знижує максимальну температуру газоподібних продуктів горіння.

Таблиця 3. Параметри горіння іономірних поліуретанових композицій (t_0 - температура реакційної камери до введення зразка; t_{\max} - максимальна температура газоподібних продуктів горіння; τ - час досягнення максимальної температури; Δm - втрата маси).

Вміст мінералу, % мас.	t_0 , °C	t_{\max} , °C	τ , с	m, г		Δm , %
				$m_{\text{початкова}}$	$m_{\text{кінцева}}$	
0	200	780	55	3,8	0,4	89,5
1	200	628	49	2,5	0,1	96,0
3	200	388	35	1,5	0,2	86,7
5	200	526	40	1,9	0,3	84,2
20	200	453	35	2,0	0,5	75,0

На основі наведених експериментальних даних можна зробити висновок, що одержані матеріали належать до середньозаймистих.

Висновки

Одержано нові композити на основі поліуретанів різної структури і природних та модифікованих в органічному та водному середовищах силікатів. Введення як модифікованого, так і немодифікованого монтморилоніту в поліуретанову матрицю в кількості від 1 до 5% мас. поліпшує фізико-механічні властивості та знижує водопоглинання. Проведені дослідження дозволяють віднести одержані матеріали до середньозаймистих. Одержані нанокompозити можна розглядати як перспективні матеріали для застосування в біомедичних цілях.

Література

1. Lamba N.M., Woodhouse K.A., Cooper S.L.. Polyurethanes in Biomedical Applications// Boca Ration, Fl.: CRS Press, 1998. – 215 p.
2. Yang M., Zhang Z., Hahn C., Laroche G., King M.W., and Guidon R.// Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.). – 1999. - N.48. – P.13-25.
3. Савельєв Ю.В., Веселов В.Я., Греков А.П. Спосіб одержання еластичних поліуретанів. – Пріоритет №2000020601 від 10.01.2003 р. (рішення про видачу патента України).
4. Левченко Н.И., Сухорукова С.А., Греков А.П. Модификация сульфированного полиуретанового иономера// Укр.хим.журн. – 1997. – Т.63, N6. – С.131-135.