

Синтез, структура и особенности формирования бифазных гибридных композиций на основе бентонита

Г.К. Мамытбеков*, Е.А. Жаканбаев,
Е.Р. Нуртазин, В.Н. Глущенко

Институт ядерной физики,
г. Алматы, Казахстан
*E-mail: g.mamytbekov@inp.kz

Исследованы синтез, структура и особенности формирования бифазных гибридных полимерных композиций на основе природного ионита (бентонит – БТ), его интеркалированного комплекса (ИКК) с твердым раствором ферроцианида меди $K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]$ и синтетического редкосшитого сополимера акриламида и акриловой кислоты. По данным РСА, РФА, ИК-Фурье-спектроскопии и кривых зависимости «напряжение—деформация» проанализирован механизм образования бифазных интеркалированных и перколированных структур. Показано, что импрегнация в полимерную матрицу минерального наполнителя бентонита, в том числе его интеркалированного комплекса $\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$, сопровождается повышением неоднородности структуры гибридного композиционного материала. Установлено, что основным фактором, характеризующим деформационную стабильность композита, является адгезионная прочность на границе раздела минеральный наполнитель—полимерная матрица. При одноосном растяжении композиции $P[AA-AK]\{BT\}$ и перколированного комплекса (ПКК) $P[AA-AK]\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$ происходит перестройка их внутренней структуры, в результате чего имеет место вытягивание агломератов твердых наполнителей вдоль полимерных цепей, что определяется силой адгезии между полимерными цепями и минеральными частицами на границе раздела фаз. Предлагается рассматривать подобные бифазные гибридные композиционные материалы как перспективный класс взаимопроникающих сеток, обладающих полезными прикладными свойствами.

Ключевые слова: гибридные композиционные материалы (ГКМ); *in-situ* полимеризация; матрица; интеркалированный комплекс (ИКК); перколированный комплекс (ПКК); взаимопроникающая сетка (ВПС).

Бентонит негізіндегі бифазалы гибриді композициялардың синтезі, құрылымы және түзілу ерекшеліктері

Г.К. Мамытбеков*, Е.А. Жаканбаев,
Е.Р. Нуртазин, В.Н. Глущенко

Ядролық физика институты,
Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: g.mamytbekov@inp.kz

Табиғи ион алмастырғыш (бентонит – БТ), жасанды және синтетикалық иониттер мен мыстың ферроцианидтік комплексінің (МФК) қатты ерітінділері негізінде түзілген бифаздық гибриді композициясының синтезі, құрылымы және қалыптасу ерекшеліктері зерттеледі. РСА, РФА, ИК-Фурье спектроскопия әдістері және ығысу беріктігі-деформация қисықтары бойынша *in-situ* полимерлену кезінде гибриді композиттік материалдар көлемінде бифаздық интеркаляциялық және перколяциялық құрылымдардың түзілу механизмі талданды. Полимер матрицасын минералды толтырғыштармен, оның ішінде интеркаляцияланған БТ-МФК комплекстерімен толтыру қатты бейорганикалық бөлшектердің бетіне іргелес қабаттағы макромолекуляр құрылымының бұзылуына байланысты оның макро- немесе микродефективтілігінің артуына әкелуі мүмкін. Композиттің деформациялық беріктігін сипаттайтын негізгі фактор минералды матрица мен полимер арасындағы шекарадағы адгезиялық беріктігі екені анықталды. $P[AA-AA]-BT$ және ПКК композицияларының бір осьті созылуы кезінде олардың ішкі құрылымы қайта реттеледі, нәтижесінде қатты толтырғыштардың агломераттары полимер тізбектері бойымен созылады. Бұл процесс полимер тізбектері мен минерал фазалары арасындағы адгезия күшімен анықталады. Мұндай бифаздық гибриді композиттік материалдарды перспективті қолданбалы қасиеттері мол өзара өтімді торлардың жаңа класы ретінде қарастыру ұсынылады.

Түйін сөздер: гибриді композиттік материалдар (ГКМ); *in-situ* полимерлену; матрица; интеркаляцияланған комплекс (ИКК); перколяцияланған комплекс (ПКК); өзара өтімді торлар (ӨӨТ).

Synthesis, structure and features of formation of biphasic hybrid polymer compositions based on bentonite

G.K. Mamytbekov*, E.A. Zhakanbaev,
E.R. Nurtazin, V.N. Glushenko

Institute of Nuclear Physics,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: g.mamytbekov@inp.kz

The synthesis, structure and features of the formation of biphasic hybrid polymer compositions based on natural ionite (bentonite – BT), its intercalated complex (ICC) with a solid solution of copper ferrocyanide $K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]$ and a synthetic rare cross-linked acrylamide-acrylic acid copolymer were studied. The mechanism of formation of biphasic intercalated and percolated structures was analyzed by means of X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis, IR-Fourier spectroscopy and stress-strain curves. It is shown that the impregnation of the mineral bentonite filler into the polymer matrix, including its intercalated complex $\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$ is accompanied by an increase of non-uniformity of the structure of the hybrid composite material. It has been established that the main factor characterizing the deformation stability of the composite is the adhesive strength at the interface between the mineral filler and the polymer matrix. Under uniaxial tension of the $P[AA-AA]\{BT\}$ composition and the percolated complex $P[AA-AA]\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$ their internal structure is rearranged resulting in stretching of agglomerates of solid fillers along polymer chains, which is determined by the adhesion force between polymer chains and mineral particles at the phase boundary. It is proposed to consider such biphasic hybrid composite materials as a promising class of interpenetrating networks with valuable applied properties.

Keywords: hybrid composite materials (HCM); *in-situ* polymerization; matrix; intercalated complex (ICC); percolated complex (PCC); interpenetrating network (IPN).



Синтез, структура и особенности формирования бифазных гибридных композиций на основе бентонита

Г.К. Мамытбеков* , Е.А. Жаканбаев , Е.Р. Нуртазин , В.Н. Глущенко 

Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, 050032 Алматы, Казахстан

*E-mail: g.mamytbekov@inp.kz

1. Введение

В настоящее время в научно-технической литературе особое внимание уделяется новым классам гибридных нано- и микрокомпозиций на основе природных (минеральных) и синтетических полимеров, обладающих уникальными эксплуатационными характеристиками. Как правило, для улучшения механических и физико-химических свойств полимеры армируют наполнителями различных размеров и природы, которые можно разделить на три основных типа: двумерные (2D) – слоистые силикаты [1,2]; одномерные (1D) – волокнистые, например, углеродные нановолокна или нанотрубки [3,4] и нульмерные (0D) – сферические наночастицы кремнезема и квантовые точки [5,6].

На сегодняшний день опубликовано большое число актуальных и значимых по актуальности обзорных статей, посвященных различным вопросам синтеза и производства гибридных композиционных материалов (ГКМ) [7-11]. Показано, что выбор технологии получения гибридных композиций определяется природой исходных компонентов и условий их смешения, что формирует окончательную структуру, морфологию и механические или иные прикладные свойства ГКМ, например, сорбционные характеристики.

Ограничения при синтезе ГКМ прямым физическим смешением полимера и слоистых силикатов связаны с высокой вероятностью протекания процесса фазового разделения природных минералов в объеме исходной жидкой смеси реагирующих компонентов или расплава синтетического полимера. В несмешивающихся системах, типичных для многих обычных наполненных полимеров, плохое физическое взаимодействие между неорганическими наполнителями и полимерами приводит к низким значениям их механических характеристик. И наоборот,

сильные взаимодействия между слоистыми силикатами и полимерами могут способствовать диспергированию неорганических наполнителей в полимерных матрицах на нано- и микрометровом уровне [12-15].

В зависимости от природы используемых компонентов (например, силикат цепного, слоистого или цеолитного строения, полимерная матрица) и метода приготовления можно получить три основных типа гибридных композиций, в которых слоистые силикаты связаны с полимерной матрицей различными способами [15]: первый случай, когда полимер не может интеркалировать между силикатными слоями, получается микрокомпозит с разделенными фазами. Второй тип полимерных композиций реализуется тогда, когда имеет место интеркаляция или расслаивание глины, при которых между алюмосиликатными слоями встраивается одиночная вытянутая полимерная цепь (перколяция), что приводит к формированию упорядоченной чередующейся многослойной полимерно-неорганической структуры. В третьем случае силикатный слой равномерно и полностью диспергируется в сплошной полимерной среде, в результате чего получается полностью расслоенная эксфолированная структура.

Гибридные композиционные материалы с перколированной структурой могут быть получены методом *in-situ* полимеризации [16], при котором слоистый минерал набухает в растворе мономера в общем растворителе, либо прямым смешением силикатов в растворе или расплаве полимеров.

Несмотря на значительные достижения в области получения перколированных гибридных нано- и микрокомпозиций и высокий спрос на них на мировом рынке материалов со специфическими свойствами и потребительскими характеристиками, остается еще огромный и перспективный пласт исследований в плане

разработки новых способов синтеза полимерно-армированных систем с различной морфологической структурой и компонентным составом.

Целью данной работы является анализ механизма формирования бифазных перколированных гибридных композиционных материалов, полученных методом *in-situ* полимеризации, то есть прямого смешения раствора мономеров и сшивающего агента в присутствии минерального наполнителя – бентонита, в объем которого введен второй кристаллический компонент – ферроцианид меди.

Отметим, что терминологии интеркаляция и перколяция носит условный характер и используется в литературе чаще как синонимы. Для разграничения, или точнее, придания специфических особенностей по компонентному составу гибридного композиционного материала в статье под термином интеркаляция (ИКК) подразумевается синтез ферроцианидного комплекса в объеме неорганической матрицы, тогда как под перколяцией (ПКК) понимается полимерная матрица, в которую внедрен ИКК.

2. Эксперимент

Мономеры акриловой кислоты (АК), акриламида (АА) и сшивающий агент метиленбисакриламид (МБА), инициаторы персульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ (ПСА) и метабисульфит натрия $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (МБС) фирмы Sigma-Aldrich (США) марки «х.ч.» использовались без дополнительной очистки.

Бентонит ОАО «Ильский завод Утяжелитель» (Россия) ТУ-2164-003-00136716-2015 использовался после промывки дистиллированной водой и высушивания до постоянного веса.

Медный купорос $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ и ферроцианид калия $(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ марки «х.ч.» использовались без дополнительной очистки.

Синтез ИКК проводили смешением при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке водных растворов CuSO_4 (0,1 М) и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,1 М) в соотношении 2:1 в объеме набухшего в воде бентонита. После отмывки и фильтрации суспензии, твердый остаток ИКК высушивался при 60°C до постоянного веса.

Синтез ПКК состоял из следующих стадий: 5 г навески ИКК, набухшего в воде, при перемешивании добавлялись 5 г АА, 5 мл АК и расчетное количество МБА (5 мл 0,1 М). Общий объем реакционной системы составил 100 мл. На конечной стадии перемешивания в реакционную смесь приливались по 0,5 мл ПСА и 0,5 мл МБС с концентрациями 0,1 М соответственно. После тщательного перемешивания реакционная смесь разливалась по подложкам прямоугольной и цилиндрической форм из органического материала и помещалась в сушильный шкаф при 60°C, где происходил процесс *in-situ* полимеризации в течении 6 ч, после чего образцы охлаждались до комнатной температуры в течении суток. После выемки образцов из

подложек, они промывались и сушились в термостате при 60°C до постоянного веса.

Рентгенодифракционный анализ (РСА) производился на рентгеновском дифрактометре Bruker с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Тонкая высушенная пленка ПКК и измельченная до размера 10 мкм ИКК сканировались в интервале углов 2θ от 20° до 70° с шагом 0,02°, скорость сканирования 2 с/точка, при параметрах излучения 40 кВ и 40 мА.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с использованием микроскопа компании Hitachi модели TM 4000 Plus, оснащенного приставкой рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС) с кристаллическим детектором. Пробы исследовались при низком вакууме в режиме обратно-рассеянных электронов.

ИК-Фурье спектры снимались на спектрометре Carry 660 (Agilent, США) в режиме поглощения в интервале частот 780-4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

Анализ механических свойств образцов композиционных материалов проводили на анализаторе текстуры TA XTplus Stable Micro Systems (Англия) с программным обеспечением согласно [ГОСТ Р 56800-2015. Определение механических свойств при растяжении неармированных и армированных материалов]. Принцип работы анализатора текстуры заключается в том, что образец подвергается действию контролируемых сил при растяжении с использованием зонда. Сопrotивление материала этим силам измеряется с помощью динамометрического датчика.

3. Результаты и обсуждение

Ранее авторами [17] были получены глинистые композиты методом *in-situ* полимеризации смеси бентонита и мономеров акриламида, акриловой кислоты, а также в присутствии модификаторов, например, крахмала [18] при участии сшивающего агента МБА. Работы в основном были связаны с определением параметров набухания полимерных композиций в воде и их сорбционных характеристик по отношению к ионам тяжелых и цветных металлов.

Еще одним интересным классом интеркалированных соединений, обладающих высокими коллекторскими свойствами по отношению к моно- и бивалентным щелочным и щелочноземельным металлам, в частности, радионуклидам цезия и стронция, являются ферроцианидные комплексы переходновалентных металлов, имеющие также слоистую кристаллическую структуру [19,20]. Нами в качестве интеркалированного комплекса был использован ферроцианид меди, полученный в объеме набухшего бентонита, структура которого рассматривается как твердый раствор между изоморфными соединениями $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в соотношении 1:1 [19].

Известно, что структурно-морфологические характеристики гибридных полимерных композиций могут быть определены с использованием методов рентгеноструктурного анализа (РСА) и сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ), причем, последний метод чаще используется для скринингового анализа поверхности разрушения полимерных нанокомпозитов, а также для наблюдения за дисперсией наночастиц на поверхностях полимерных пленок [21]. Следует полагать, что данный метод может быть успешно использован также для анализа внутренней морфологической структуры гибридных композиций, если исследовать участки поперечно-продольного скола пленки полимерной матрицы, содержащей частицы минеральной компоненты – бентонита или его ИКК с твердыми растворами ферроцианида меди.

В проведенном ранее нами исследовании [22] рассматривался механизм формирования редкосшитых композиционных гидрогелей на основе природного полисахарида агар-агара, синтетического полимера поли-N-винилпирролидона (ПВП) в присутствии высоко- и низкомолекулярных пластификаторов (полиэтиленгликоль ПЭГ-400 и глицерин), синтезированных методом электронного облучения. Установлено, что условия синтеза и компонентный состав исходной смеси определяют строение, морфологическую структуру формирующихся гидрогелевых композиций и их механические свойства.

В свете отмеченного далее будет рассмотрен механизм формирования перколированных структур в объеме полимерной матрицы, синтезированных методом *in-situ* полимеризации путем прямого смешивания раствора мономеров акриловой кислоты (АК) и акриламида (АА) в присутствии сшивающего агента МБА и интеркалированного комплекса минеральный наполнитель – ферроцианид меди гипотетического состава $K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]$.

Следует отметить, что основными породообразующими компонентами бентонитовых глин являются минералы группы смектита, преимущественно, монтмориллониты (более 70%). В качестве примесей в их составе встречаются кварц, полевые шпаты, кальцит, редко – пирит, а также другие глинистые минералы – иллит, каолинит, смешеслойные минералы [23].

На рисунке 1 представлены рентгенодифрактограммы бентонита (1), $K_4[Fe(CN)_6]$ (2), ИКК (3) и пленки ПКК (4), сканированных в интервале углов скольжения 2θ от 18° до 70° с шагом $0,02^\circ$. Данные РСА бентонита (кривая 1) показывают характерные дифракционные отражения при $20,93^\circ$, $26,75^\circ$, $29,51^\circ$, $31,8^\circ$, $42,46^\circ$ и $61,54^\circ$, которые соответствуют дифракционным сигналам кварца $20,93^\circ$, $26,75^\circ$ в составе монтмориллонита с межплоскостными расстояниями (d) $4,23 \text{ \AA}$ и $3,32 \text{ \AA}$ соответственно и оксидов кальция, магния и алюминия с частым перекрытием линий, что затрудняет их идентификацию.

Гексацианоферрат калия (КФЦ) проявляет таковые при $21,11^\circ$ и $31,85^\circ$ (кривая 3). Для интеркалированного комплекса $\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$ характерные дифракционные полосы проявляются при $20,8^\circ$ ($d=4,2803 \text{ \AA}$), $26,63^\circ$ ($d=3,3211 \text{ \AA}$) и $31,85^\circ$ ($d=2,8068 \text{ \AA}$) (кривая 2). Из сравнения дифракционных полос индивидуальных

соединений (БТ и КФЦ) и их комплексов можно сделать заключение, что ИКК следует рассматривать как «встроенные» в слои бентонита смешанные комплексы ферроцианида меди без существенного нарушения кристаллической решетки минеральной матрицы. Заметное смещение дифракционных полос с сторону их уменьшения (с $21,11^\circ$ и $26,72^\circ$ до $20,81^\circ$ и $26,63^\circ$ соответственно) может свидетельствовать об увеличении межслоевого расстояния между алюмосиликатными листами бентонита при формировании комплекса с ферроцианидами смешанного состава. Следует учитывать, что входящие в состав смешанных ферроцианидов ионы калия, железа и меди могут быть встроены в межплоскостную структуру силиката слоистого строения не только за счет слабых адсорбционных взаимодействий, так как не имеется стерических структурно-геометрических ограничений, но и химических контактов переходновалентных металлов меди и железа в ферроцианидах с электронодонорными атомами кислорода изоморфных оксидов кремния или алюминия, входящих в состав бентонита. О размерах кристаллической решетки бентонита и смешанного ферроцианида меди судили по характеристическим полосам дифракционного отражения и значениям межплоскостным расстояния. Для бентонита $d_{20,8}^0 = 4,2803 \text{ \AA}$, а ИКК $d_{31,85}^0 = 2,8068 \text{ \AA}$, то есть кристаллы $K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]$ в составе интеркалированного комплекса могут разместиться в межслоевых галереях слоистого минерала.

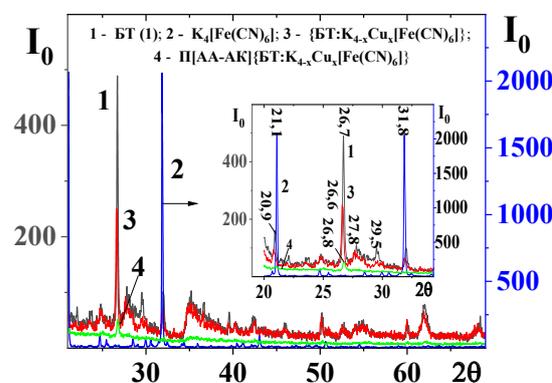


Рисунок 1 – Рентгенодифрактограммы БТ (1), $K_4[Fe(CN)_6]$ (2), ИКК(3) и ПКК (4)

Сохранение дифракционной полосы при $31,85 \text{ \AA}$ как для ФЦК, так и для $\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$ может быть объяснено тем, что в составе смешанного интеркалированного комплекса присутствуют также и индивидуальные кристаллы ферроцианида калия, не вступившие во взаимодействие с ионами Cu^{+2} при образовании ИКК. Такое заключение ранее приводилось в [19], согласно которой, данные химического анализа свидетельствуют в

пользу того, что в системе $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ твердые растворы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуются непрерывно до состава $3\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, что соответствует формуле $4\text{K}_2(\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6])$, а наличие соединения состава $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не подтверждается. На этом основании считается сомнительным вывод о том, что координационный комплекс состава $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ является твердым раствором между соединениями

$\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Возможно, что отмеченное в [19] соединение $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ изоструктурно с $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, и оно может трактоваться тоже как твердый раствор состава $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Принципиальную структуру ИКК бентонит-ферроцианидный комплекс меди и ПКК гибридной полимерной композиции можно представить следующей схемой (рисунок 2):

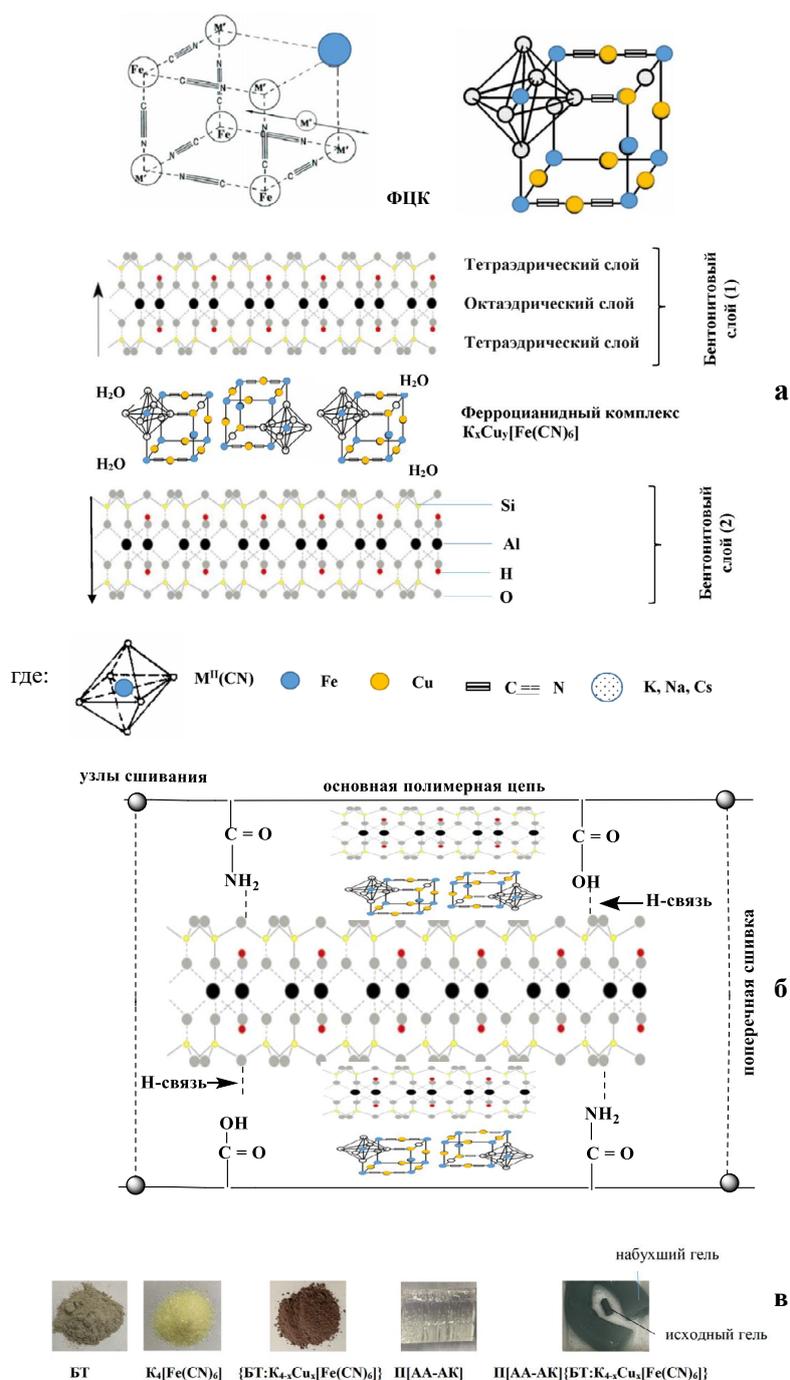


Рисунок 2 – Принципиальная схема образования ИКК (а) [19, 24], ПКК (б) и фотографии исходных компонентов и конечной гибридной композиции (в)

На рисунке 2а представлена гипотетическая структура $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а для большей наглядности 1/8 часть ячейки гранцентрированной кубической решетки, где видны позиции всех атомов и координация вокруг Fe^{II} , Cu^{II} (1) и Cu^{II} (2). Согласно [19] имеется два вида атомов Cu^{II} : первый вид Cu^{II} (1) прочно связан с группой CN, образуя вместе с железом трехмерный каркас из октаэдров $\text{Fe}(\text{CN})_6$ и Cu^{II} (1)(CN)₆ с общими вершинами, тогда как второй вид атомов Cu^{II} (2) окружен 12 группами CN на больших расстояниях Cu^{II} (2) - CN с менее прочной межмолекулярной

связью. Поэтому предполагается, что формулу соединения можно написать в виде $\text{M}^{\text{II}}(2)[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{M}^{\text{II}}(1)$, кристаллы которого состоят из отрицательно заряженного каркаса октаэдров $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{M}^{\text{II}}(1)]^{-2}$, а в каналах этого которого размещаются катионы $[\text{M}^{\text{II}}(2)]^{2+}$ и нейтральные молекулы воды.

На данное заключение приводят данные рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) исходного бентонита и его ИКК ферроцианидного твердого раствора состава $\text{K}_{4-x}\text{Cu}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (таблица 1).

Таблица 1 – Рентгенофлуоресцентный анализ бентонита и его ИКК с ферроцианидом меди

Элементный состав	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu	остальное
БТ	3,99	22,52	60,53	1,28	3,16	6,88	-	1,36
{БТ:K _{4-x} Cu _x [Fe(CN) ₆]}	3,35	19,75	56,03	5,28	3,12	8,78	1,74	1,67

Из данных РФА видно, что внедрение в структуру бентонита твердого раствора комплекса $\text{K}_{4-x}\text{Cu}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ приводит к изменению химического состава слоистого силиката, а именно увеличивается содержание ионов калия и железа, а также появляются ионы меди, которые отсутствовали в исходном неорганическом ионите

Заметно снижается содержание оксидов алюминия и кремния, что может быть обусловлено протеканием реакции их изоморфного замещения ионами металлов ферроцианидных комплексов за счет протекания процессов физической адсорбции, химического взаимодействия или ионного обмена между подвижными ионами кристаллической решетки БТ и ФЦК.

На рисунке 3 представлены ИК Фурье-спектры исходных БТ (1) и П[АА-АК] (2), ИКК {БТ:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)₆] (3) и финальной гибридной П[АА-АК]{БТ:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)₆] (4) композиции. Следует отметить, что спектры имеют большие наложения друг на друга, но позволяет качественно провести идентификацию состава гибридной композиции. Наложение спектров сильно проявляется в области 3600-3200 см⁻¹, которая характеризует валентные колебания гидроксильных групп как БТ, так и полимерной матрицы, включая адсорбционную или капиллярную воду в составе исходных матриц.

Ферроцианидная компонента характеризуется полосами поглощения в области 2360-2338 см⁻¹, которые проявляются при внедрении ИКК в объем полимерной матрицы с образование перколированного комплекса П[АА-АК]{БТ:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)₆]}. Полоса поглощения при 2042 м⁻¹, соответствующая колебательным спектрам $-\text{C}\equiv\text{N}$ группы ферроцианида калия [20], смещается в область высокой частоты 2103 см⁻¹, которая может быть отнесена к твердому раствору $\text{K}_{4-x}\text{Cu}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Также можно обнаружить спектры валентных колебаний Si-O-Si в области 1100-900 см⁻¹ и Si-O-Me (Cu, Fe) – 1035 см⁻¹, деформационные

колебания связи Al-O-Al в области 920 см⁻¹. Колебания в области 1018-1046 см⁻¹ можно отнести исключительно к валентным колебаниям Si – O связи [18,26]. Пик поглощения при 1670 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям карбонильной группы – C=O акриламида и акриловой кислоты, смещается в область низких частот до 1658 см⁻¹ и 1660 см⁻¹ в ходе формирования ИКК и ПКК соответственно. При этом также наблюдается появление пиков при 2361 и 2338 см⁻¹, вероятно связанные с образованием новой связи типа C-O-Si-O или C-O-Al-O. Эти результаты показывают, что между алюмосиликатными группами минерального наполнителя и амино-карбоксильными группами органической полимерной матрицы происходит химическое взаимодействие, приводящее к образованию перколированной пространственной структуры с включением интеркалированных комплексов смешанного состава {БТ:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)₆]}.

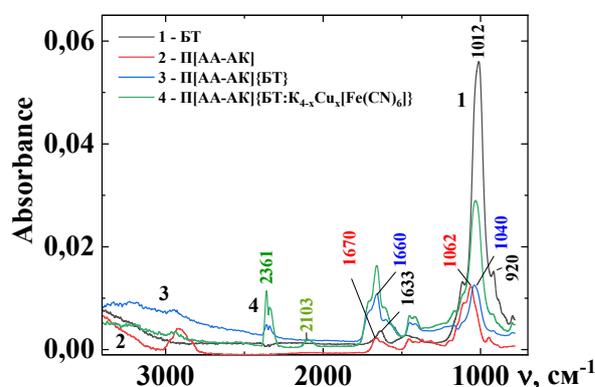


Рисунок 3 – Фурье-ИК спектры БТ (1), П[АА-АК] (2), ИКК(3) и ПКК (4)

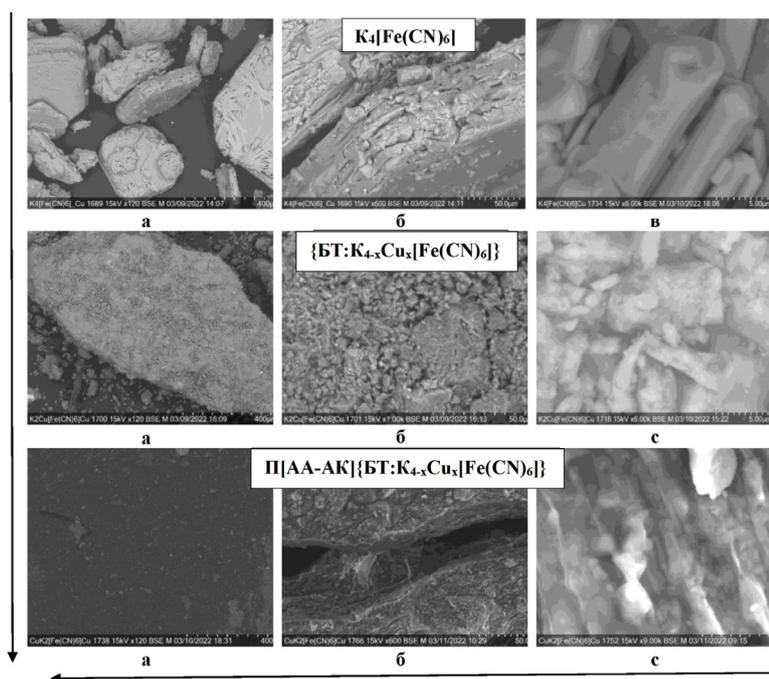


Рисунок 4 – Изображения СЭМ поверхности $K_4[Fe(CN)_6]$, ИКК $\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$ и ПКК $П[AA-AK]\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$

На рисунке 4 представлены данные сканирующей электронной микроскопии ферроцианида калия, ИКК и ПКК. Изображения представлены в трех размерностях по мере увеличения разрешения в ряду а ($\times 120$) – б (600) – в ($\times 6000$). Видно, что частицы ферроцианида калия представляют собой хорошо сформированные кристаллические образования. Интеркалированные частицы смешанного твердого раствора $K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]$ располагаются на поверхности слоистой структуры бентонита в виде мелкокристаллических вкраплений. Перколирование ИКК в объем полимерной матрицы показывает их размещение между слоями редкосшитой сетки. Исходя из данных СЭМ можно заключить, что гибридный композиционный материал представляет собой распределенную микрокомпозицию ИКК в объеме полимерной матрицы, морфологическая структура которой повторяет контур слоистого минерала.

Кроме того, видно, что первичная микроструктура силикатной частицы с неоднородными областями, более распространена по направлению к внутренней части ГКМ, чем вблизи границы раздела объемной полимер-неорганическая интеркалированная частица $\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$. Также наблюдается глубокое проникновение полимера в межслойные галереи наряду с увеличенными межкристаллическими полостями внутри первичной частицы $\{BT:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)_6]\}$. Создается впечатление, что слои хорошо разделены как внутри, так и на границах раздела фаз первичной неорганической комплексной частицы и полимерными слоями, то есть в

процессе *in-situ* полимеризации смеси мономеров АА и АК в присутствии сшивающего агента МБА полностью внедряются в межслоевое пространство ИКК с образованием перколированного композиционного материала.

Из данных СЭМ видно, что внедрение в полимерную матрицу минеральных наполнителей, в том числе ИКК, может быть сопряжено с повышением макро- или микро-неоднородности структуры вследствие неупорядоченности расположения макромолекул в слое, примыкающей к поверхности твердых неорганических частиц. Наблюдается развитие явной гетерогенной структуры бифазной гибридной полимерной композиции. При этих условиях следует ожидать существенное изменение деформационно-прочностных параметров композиции.

На рисунке 5 представлены зависимости «напряжение (P) — деформация (ϵ)» при одноосном растяжении гидрогеля $П[AA-AK]$ (1) и его композиций с БТ (2) и ИКК (3). Видно, что при растяжении чистого полимерного гидрогеля без наполнителей, прочность на разрыв имеет величину 8,7 кПа при довольно высоком значении растяжения (деформации) 1291%. Наполнение ее бентонитом (5 масс. %) приводит к снижению величины растяжения до 1136% с антибатным ростом предела прочности материала на разрыв до 22,8 кПа. В случае ПКК предел прочности на разрыв достигает значения 30,514 кПа, однако наблюдается заметное снижение эластичности материала до значения деформации 643%, при которой происходит разрыв гибридной полимерной композиции.

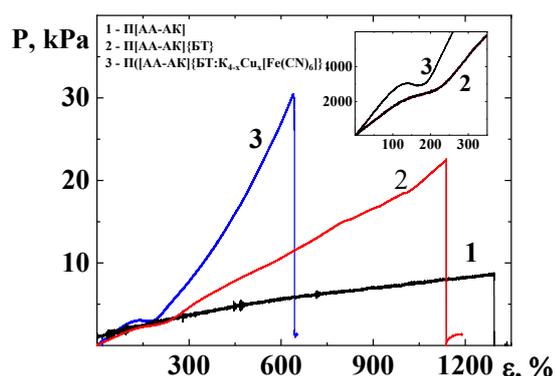


Рисунок 5 – Кривые напряжение –деформация при одноосном растяжении П[AA-AK] (1), П[AA-AK]{БТ} (2) и П[AA-AK]{БТ:K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)₆]} (3)



Рисунок 6 – Фотографии экспериментов по одноосному растяжению гибридного композиционного материала

В процессе растяжения при относительно больших деформациях, близких к разрыву образца, в гибридных полимерных композициях реализуется ситуация, при которой происходит отрыв полимера от поверхности неорганического наполнителя с образованием пустот-вакуулей, ориентированных вдоль направления нагрузки (рисунок 6, фото справа). Следовательно, можно считать, что основным фактором, характеризующим деформационную стабильность гибридной композиции, является адгезионная прочность на границе раздела минеральный наполнитель – полимерная матрица. При высокой адгезионной прочности, дисперсности минеральных частиц, толщины межфазного слоя и степени сшивки базовой полимерной матрицы должно происходить увеличение прочности материала, в противном случае – ее снижение. Исходя из данных рисунка 5 можно полагать, что в исследованных полимерных композициях наблюдается первый случай, то есть, наполнение минеральными частицами привело к росту прочности материала. Обращает на себя внимание начальный участок растяжения для наполненной полимерной матрицы (рисунок 5, кривые 2 и

3). На начальном участке растяжения ($\epsilon \leq 200\%$) наблюдается волнообразное изменение напряжения с проявлением плато в ПКК, что не имеет места в случае полимерного геля П[AA-AK] (кривая 1). Это может быть связано с перестройкой внутренней структуры П[AA-AK]{БТ} и ПКК при растяжении, когда происходит вытягивание агломератов твердых наполнителей вдоль полимерных цепей, что определяется силой адгезии между полимерными цепями и минеральными частицами на границе раздела фаз. При этом естественно выпрямление переплетенных полимерных цепей, между узлами сшивки которых находятся микрочастицы минерального наполнителя. Это можно также интерпретировать с точки зрения перколяции полимерных цепей через слои неорганического наполнителя.

В литературе хорошо известно такое понятие, как взаимопроникающие сетки, обозначающее целый класс материалов, а не одну молекулярную топологию [26]. В самом широком смысле этого определения к ВПС следует относить любой материал, содержащий два полимера, каждый из которых является сшитым, либо когда один полимер находится в виде переплетений в сетке второй макромолекулы (модель «змея в клетке» либо «псевдовзаимопроникающая сетка»).

Природный минерал (бентонит) состоит из множества чередующихся алюмосиликатных тетраэдрических [SiO₂] и октаэдрических [AlO₆] листов состава 2:1, которые связаны между собой системой молекулярных и межионных контактов, объединенных в единый каркас, то есть по физическому строению представляет собой неорганическую полимерную матрицу [27]. Поэтому полагаем, что бифазные перколированные композиционные материалы следует рассматривать как перспективный класс взаимопроникающих сеток, состоящих их синтетических макромолекул и неорганических ионитов, теория которых должна разрабатываться в ближайшей перспективе.

4. Заключение

Таким образом, в работе изучены бифазные гибридные композиционные материалы, полученные на основе природных минералов, ферроцианидных комплексов на примере твердого раствора ферроцианида меди гипотетического состава K_{4-x}Cu_x[Fe(CN)₆] и полимерной матрицы редкосшитого полимерного гидрогеля сополимера акриловой кислоты и акриламида в присутствии сшивающего агента.

Показано, что структура полученных гибридных композиций определяется преимущественно кристаллическим строением минерального наполнителя бентонита и его интеркалированного комплекса с ферроцианидом меди смешанного состава, а морфологическое строение характеризуется топологией перколированной трехмерной полимерной матрицы.

Предлагается рассматривать подобные гибридные композиционные материалы как новый класс

взаимпроникающих сеток, обладающих перспективными прикладными свойствами (высокопрочные эластомеры, эффективные сорбенты ионов металлов, в частности, радионуклидов, материалы для тканевой инженерии и т.д.).

Благодарности

Работа выполнена в рамках НТП МОН РК на 2021-2023 по теме «Прикладные исследования на базе ядерного

Литература

- 1 Albdiry M.T., Yousif B.F., Ku H., Lau K.T. A critical review on the manufacturing processes in relation to the properties of nanoclay/polymer composite // *Journal of Composite Materials*. – 2012. – Vol.47. – P.1093-1115.
- 2 Du J., Cheng H.M. The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol.213. – P.1060-1077.
- 3 Calvert P. A recipe for strength // *Nature*. – 1999. – Vol.399. – P.210-211.
- 4 Liu M., Jia Z., Jia D., Zhou C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite // *Progress in Polymer Science*. – 2014. – Vol.39, Is.8. – P. 1498-1525.
- 5 Mark J.E. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics // *Polymer Engineering and Science*. – 1996. – Vol.36. – P.2905-2920.
- 6 Herron N., Thorn D.L. Nanoparticles: Uses and relationships to molecular cluster compounds // *Advanced Materials*. – 1998. – Vol.10, Is.15. – P.1173-1184.
- 7 Reynaud E., Gauthier C., Perez J. Nanophases in polymers // *Revue de Métallurgie*. – 1999. – Vol.96. – P.169-176.
- 8 Choudalakis G., Gotsis A.D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review // *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol.45. – P.967-984.
- 9 Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review // *Progress in polymer science*. – 2011. – Vol.36, Is.7. – P.914-944.
- 10 Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S. Graphene-based polymer nanocomposites // *Polymer*. – 2011. – Vol.52. – P.5-25.
- 11 Fu S., Sun Z., Li Y., Hu N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review // *Nano Materials Science*. – 2019. – Vol.1, Is.1. – P.2-30.
- 12 Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E. Polymers in Confined Environments. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1999. – P.107-147.
- 13 Biswas M., Ray S.S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. In: *New polymerization techniques and synthetic methodologies // Advances in Polymer Science*. – 2001. – Vol.155. – P.167-221.
- 14 Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A Review from preparation to processing // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – Vol.28. – P.1539-1641.
- 15 Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Materials Science and Engineering R-Reports*. – 2000. – Vol.28. – P.1-63.
- 16 Ma J., Xu J., Ren J.H., Yu Z.Z., Mai Y.W. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites // *Polymer*. – 2003. – Vol.44. – P.4619-4624.
- 17 Народ А., Саршешева А.М., Бейсебеков М.М., Кайралапова Г.Ж., Иминова Р.С. и др. Глинистые композиты полиакрилатов как сорбенты ионов тяжелых металлов // *Вестник КазНУ. Серия Химическая*. – 2012. – №3. – С.209-213.
- 18 Холназаров Б.А., Тураев Х.Х., Ширинов Ш.Д., Джалилов А.Т. Синтез и характеристика биоразлагаемых гидрогелей на основе крахмала и лимонной кислоты // *Universum: химия и биология*. – 2020. – №10. – С.37-40.
- 19 Химия ферроцианидов /под ред. И.В. Тананаева. – М.: «Наука», 1971. – 320 с.
- 20 Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машерова Н.П., Григорьев С.В. Адсорбционно-структурные свойства интеркалированных ферроцианидов кобальта // *Труды БГТУ*. – 2018. – №2(1). – С.128-134.
- 21 Li Y., Fu S.Y., Lin D.J., Zhang Y.H., Pan Q.Y. Mechanical properties of polyimide composites filled with SiO₂ nano-particles at room and cryogenic temperature // *Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica*. – 2005. – Vol.22. – P.11-15.
- 22 Мамытбеков Г.К., Бексултанов Ж.И., Банных В.И. Синтез, структура и механические свойства композиционных гидрогелей медицинского назначения // *Вестник КазНУ. Серия химическая*. – 2022. – №1. – С.30-42.
- 23 Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А., Доржиева О.В., Белоусов П.Е., Тюпина Е.А. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в нижнеканском массиве // *Радиоактивные отходы*. – 2020. – №1. – С.35-55.
- 24 Гольцов Ю.Г., Матковская Л.А., Нечитайло В.Б., Цырина В.В., Ильин В.Г. Образование цианоферратов переходных металлов в мезопористых молекулярных ситах типа MCM-41 // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2000. – Т.36(5). – С.322-328.
- 25 Шапкин Н.П., Панасенко А.Е., Хальченко И.Г., Печников В.С., Майоров В.Ю. и др. Синтез и свойства магнитных композитов на основе феррита кобальта, вермикулита и рисовой шелухи // *Журнал неорганической химии*. – 2020. – Т.65(10). – С.1416-1425.

- 26 Полимерные смеси / под ред. Д. Пола, С. Ньмена. – М.: Мир, 1981. – Т.2. – 453 с.
- 27 Амфлет Ч. Неорганические иониты. – М.: Мир, 1966. – 188 с.

References

- 1 Albdiry MT, Yousif BF, Ku H, Lau KT (2012) J Compos Mater 47:1093-1115. <http://doi.org/10.1177/0021998312445592>
- 2 Du JH, Cheng HM (2012) Macromol Chem Phys 213:1060-1077. <https://doi.org/10.1002/macp.201200029>
- 3 Calvert P (1999) Nature 399:210-211. <https://doi.org/10.1038/20326>
- 4 LiuMX, JiaZX, JiaDM, ZhouCR (2014) Prog Polym Sci 39:1498-1525. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>
- 5 Mark JE (1996) Polym Eng Sci 36:2905-2920. <https://doi.org/10.1002/pen.10692>
- 6 Herron N, Thorn DL (1998) Adv Mater 10(15):1173-1184. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199810\)10:15<1173::AID-ADMA1173>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199810)10:15<1173::AID-ADMA1173>3.0.CO;2-6)
- 7 Reynaud E, Gauthier C, Perez J (1999) Rev Metall 96:169-176. <https://doi.org/10.1051/metall/199996020169>
- 8 Choudalakis G, Gotsis AD (2009) Eur Polym J 45:967-984. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027>
- 9 Han Z, Fina A (2011) Prog Polym Sci 36(7):914-944. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>
- 10 Potts JR, Dreyer DR, Bielawski CW, Ruoff RS (2011) Polymer 52:5-25. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>
- 11 Fu S, Sun Z, Li Y, Hu N (2019) Nano Materials Science 1:2-30. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>
- 12 Giannelis EP, Krishnamoorti R, Manias E (1999) Polymers in Confined Environments. Springer, Berlin, Heidelberg. P.107-147. ISBN: 978-3-540-69711-4
- 13 Biswas M, Ray SS (2001) Adv Polym Sci 155:167-221. https://doi.org/10.1007/3-540-44473-4_3
- 14 Ray SS, Okamoto M (2003) Prog Polym Sci 28:1539-1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- 15 Alexandre M, Dubois P (2000) Mater Sci Eng R 28:1-63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)
- 16 Ma J, Xu J, Ren JH, Yu ZZ, Mai YW (2003) Polymer 44:4619-4624. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00362-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00362-8)
- 17 Narod A, Sarsheshova AM, Beisebekov MM, Kairalapova GZ, Iminova RS et al (2012) Chem Bull Kaz Nat Univ 3:209-213. (In Russian)
- 18 Kholnazarov B, Turaev H, Nazarov Y (2020) Universum: Chemistry and Biology [Universum: khimiya i biologiya] 10(76):37-40. <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10769>. (In Russian)
- 19 (1981) Chemistry of ferrocyanides [Kimiya ferrocyanidov] ed. Tananaev IV. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 20 Panasyugin AS, Tsyganov AR, Masherova NP, Grigoryev SV (2018) Proceedings of BSTU [Trudy BGTU] 2(1):128-134. (In Russian)
- 21 Li Y, Fu SY, Lin DJ, Zhang YH, Pan QY (2005) Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica 22:11-15.
- 22 Mamytbekov GK, Bekultanov ZhI, Bannykh VI (2022) Chem Bull Kaz Nat Univ 1:30-42. <https://doi.org/10.15328/cb1264>. (In Russian)
- 23 Krupskaya VV, Zakusin SV, Lekhov VA, Dorzhieva OV, Belousov PE, Tyupina EA (2020) Radioactive Waste [Radioaktivnyye otkhody] 1(10):35-55. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-1-35-55>. (In Russian)
- 24 Goltsev YG, Matkovskaya LA, Nechitailo VB, Tsaritsyna VV, Ilin VG (2000) Theoretical and experimental chemistry [Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiya] 36(5):322-328. (In Russian)
- 25 Shapkin NP, Panasenko AE, Khalchenko IG, Pechnikov VS, Majorov VY et al (2020) Journal of Inorganic Chemistry [Zhurnal neorganicheskoy khimii] 65(10):1416-1425. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20100189>. (In Russian)
- 26 (1981) Polymer Blends [Polimernyye smesi] eds. Paul DR., Neman S. Mir, Moscow, USSR. Vol.2. (In Russian)
- 27 Amphlett CB (1966) Inorganic Ion exchangers [Neorganicheskiye ionity]. Mir, Moscow, USSR. (In Russian)