Влияние нанодисперсного корунда на прочностные характеристики литьевых полиуретанов горячего отверждения

Ф. К. Горбунов, В. А. Полубояров, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова

Предложен способ модификации полиуретанов горячего отверждения нанодисперсными керамическими частицами корунда. Исследованы физико-механические свойства полученных модифицированных образцов в зависимости от степени наполнения керамическим модификатором. Показана возможность получения модифицированных полиуретанов с более высокими значениями плотности, прочности и эластичности по сравнению с исходными.

Ключевые слова: форполимер, полиуретан, нанодисперсные частицы, керамический наполнитель, корунд, модифицированный, синтезированный, исходный, плотность, предел прочности, дифференциальный термический анализ, оптическая микроскопия.

In the present work the way of updating of polyurethanes hot hardening nanodispersed ceramic particles corundum has been offered. Physicomechanical properties of the received modified samples depending on filling degree has been investigated about from the ceramic modifier. Possibility of reception of the modified polyurethanes with higher values of density, durability and elasticity in comparison with not modified has been shown.

Keywords: forpolymer, polyurethane, nanodispersed particles, a ceramic filler, the corundum, modified, synthesize, not modified, density, strength, the differential thermal analysis, optical microscopy.

Введение

Полиуретановые эластомеры — универсальные материалы, широко используемые во всех без исключения отраслях современной промышленности [1]. Благодаря исключительным прочностным свойствам полиуретаны применяются везде, где от материала требуется стойкость к истиранию, повышенная прочность и эластичность, высокое сопротивление к раздиру, сочетание пластичности с твердостью. Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры горячего отверждения благодаря тому, что они являются более легкими, по сравнению с полиуретанами холодного отверждения. Их легко обрабатывать, и они могут быть использованы для изготовления изделий не только средних размеров, но и крупногабаритных (массивные шины для внутризаводского транспорта, детали флотационных установок, гидроциклонов и трубопроводов) [2]. Однако применение полиуретанов горячего расплава ограничено вследствие более низкой механической прочности [3]. Поэтому повышение данного показателя полиуретанов является весьма актуальной задачей, которая осуществляется за счет их модификации.

Существуют несколько способов модификации полиуретанов. Модификация может быть физической и осуществляется путем наполнения полимерного материала различного рода продуктами без образования и с образованием химических связей. Во втором случае присутствуют химические связи между полимерной матрицей и соединением модификатора [4]. В свою очередь химическая модификация имеет свои недостатки: она не всегда может быть осуществлена на заданной стадии получения и переработки полимеров, помимо этого химическая модификация может привести к получению такого конечного продукта, который не удовлетворяет поставленным экологическим требованиям применения.

Предложен иной способ модификации полиуретанов горячего расплава — введение нанодисперсных керамических частиц корунда в состав полимера на стадии его синтеза. Химическая инертность (нетоксичность) и экологическая безопасность данного вида наполнителя определяет актуальность его применения. Кроме того, данный компонент — это доступный, дешевый материал, применение которого дает возможность варьирования свойств полиуретанового материала в широких пределах, а так же получение полимера с комплексом заданных свойств.

Цель работы — разработка физического способа модификации полиуретанов горячего расплава, путем введения нанодисперсных керамических частиц корунда в состав полимера на стадии его синтеза. Исследование физико-механических свойств полученных композиционных материалов в зависимости от их степени наполнения керамическими частицами.

Экспериментальная часть

Литьевые полиуретаны горячего отверждения синтезировали на основе форполимера уретанового СКУ ПФЛ-74 и отвердителя уретановых преполимеров МОСА (4,4'-метилен-бис (ортохлоранилин)) (сшиватель) путем отверждения в литьевой форме (рис. 1) по следующей методике: во форполимер, предварительно нагретый до 60°С, добавляют наполнитель и перемешивают механической мешалкой до однородной массы. Далее в полученную смесь приливают отвердитель, также предварительно нагретый до 110°С (температура плавления отвердителя), и снова перемешивают до однородной массы с последующей дегазацией. После дегазирования смесь помещают в литьевую форму, где происходит непосредственный синтез литьевого полиуретана. Реакцию полимеризации проводят в термошкафу при 100°С.

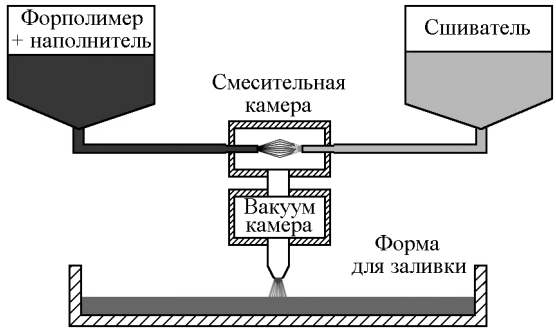


Рис. 1. Технологическая схема синтеза литьевого полиуретана горячего отверждения.

Для исследования влияния нанодисперсного корунда (средний размер частиц $d = 41 \pm 1$ нм) на свойства литьевых полиуретанов горячего отверждения были получены образцы с различным содержанием (0,0001 – 1 масс.%) в них наполнителя, введенного на стадии получения рабочего расплава.

Были исследованы физико-механические показатели полученных образцов: плотность, прочность на разрыв, удлинение при разрыве, остаточная деформация при удлинении, твердость по Шору А.

Для определения плотности образцов литьевых полиуретанов был использован метод гидростатического взвешивания. Для проведения испытания применяли лабораторные весы ВЛР-200 по ГОСТ 24104-88 2-го класса точности с приспособлением для гидростатического взвешивания [5].

Измерения прочностных характеристик проводили на разрывной машине РТ-250М-2 [6] по методике [7].

Так же был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) и спектроскопия комбинационного рассеивания (КР) исходных и модифицированных образцов литьевых полиуретанов.

Методом оптической микроскопии были исследованы изменения, происходящие в структуре образцов при их модификации.

Твердость по Шору А определяли на приборе 2033 ТИР [8] по методике [9].

Результаты и их обсуждения

В ходе выполнения работы были получены образцы исходного и модифицированного керамическими частицами литьевого полиуретана. Их свойства представлены в табл. 1.

В процессе проведения экспериментальных исследований было установлено, что при введении нанодисперсного керамического наполнителя в структуру литьевого полиуретана происходит изменение его физико-механических свойств.

Введение керамического наполнителя в количестве 0,001 масс. % приводит к улучшению прочностных характеристик модифицированного литьевого полиуретана: происходит увеличение плотности, удлинения при разрыве — на 8 %. Предел прочности данного образца на испытательной машине РТ-250М-2 определить не удалось в связи с нехваткой рабочего хода оборудования. Полученный результат связан с тем, что происходит гомогенное распределение керамического наполнителя в объеме образца, выступающих в качестве центров (зародышей) поли-

Таблица 1

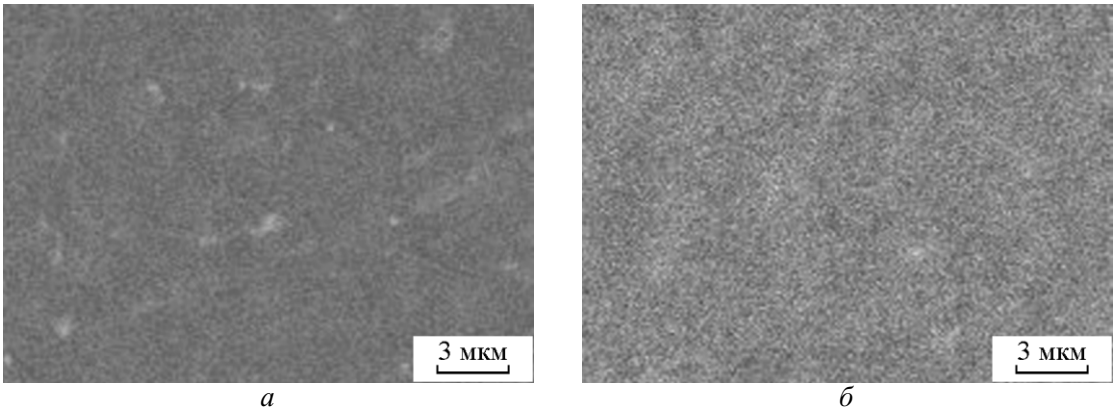
Свойства литьевых полиуретанов горячего отверждения с различной степенью наполнения нанодисперсным корундом

Содержание наполнителя, %	Плотность, г/см^3	Твердость по Шору А	Удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение при разрыве, %	Предел прочности при разрыве, МПа
0	1,10 ± 0,02	90,3 ± 1,4	284,7 ± 4,3	4,94 ± 0,07	11,0 ± 0,2
0,0001	1,10 ± 0,02	87,0 ± 1,3	188,7 ± 2,8	1,93 ± 0,03	10,0 ± 0,2
0,001	1,11 ± 0,02	87,0 ± 1,3	302,3 ± 4,5	21,08 ± 0,32	*
0,01	1,10 ± 0,02	90,0 ± 1,4	270,2 ± 4,1	4,81 ± 0,07	10,7 ± 0,2
0,1	1,11 ± 0,02	89,7 ± 1,4	240,6 ± 3,6	5,30 ± 0,08	10,4 ± 0,2
1	1,11 ± 0,02	86,7 ± 1,3	255,1 ± 3,8	4,59 ± 0,07	10,6 ± 0,2

* разорвать образец на машине РТ-250М-2 не удалось, так как произошло удлинение образца до максимального рабочего хода разрывной машины.

меризации полимера. Такое распределение ведет к увеличению однородности структуры (рис. 2), соответственно, и усилению межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимера.

При добавлении отвердителя во форполимер происходит их химическое взаимодействие, и образование так называемых сшивок между молекулами полимера (рис. 3). Однако вследствие того, что используемые реагенты плохо смачиваются друг с другом возможно образования их ассоциатов. Введение керамического наполнителя во форполимер, предварительно нагретый до 60°С, и перемешивание механической мешалкой до однородной массы приводит к ослаблению межмолекулярных связей между макромолекулами форполимера и уменьшению размеров ассоциатов форполимера. Без



а *б*

Рис. 2. Микроскопические снимки образцов литьевых полиуретанов: *а* — исходного, *б* — модифицированного 0,001 масс. % нанодисперсным корундом.

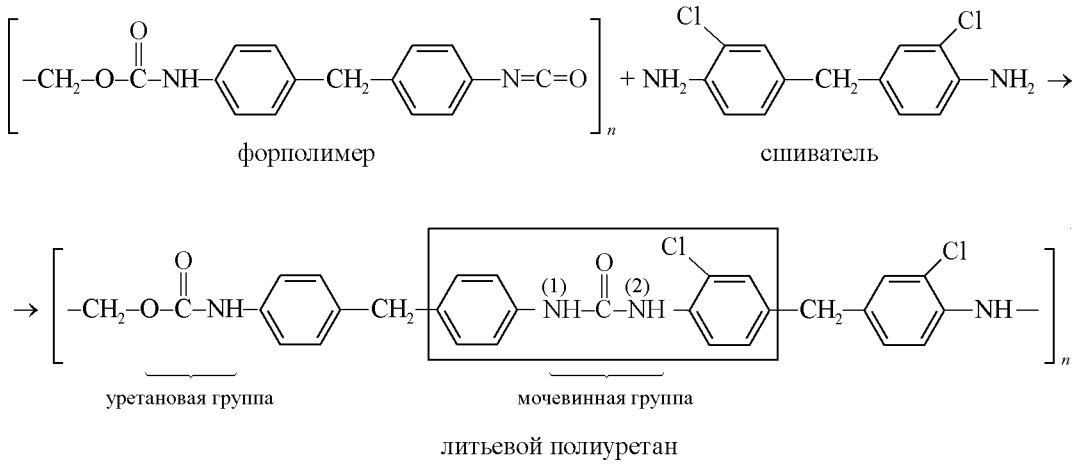


Рис. 3. Схема синтеза литьевого полиуретана на основе форполимера СКУ ПФЛ-74 и отвердителя уретановых преполимеров МОСА.

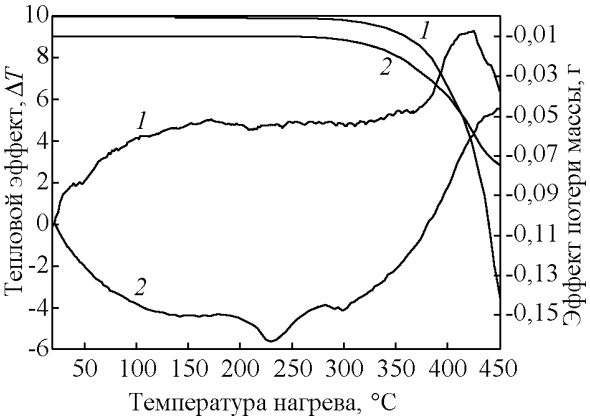


Рис. 4. Кривые ДТА разложения образцов литьевых полиуретанов: *1* — исходного, *2* — модифицированного 0,001 масс. % нанодисперсным корундом.

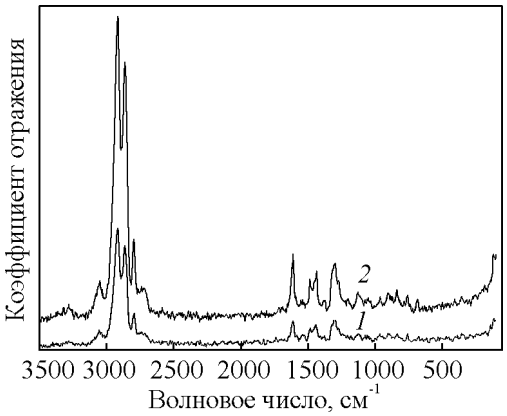


Рис. 5. Кривые КР анализа образцов литьевых полиуретанов: *1* — исходного, *2* — модифицированного 0,001 масс. % нанодисперсным корундом.

наполнителя, удельная поверхность взаимодействия реагентов мала и максимальной степени протекания реакции невозможно достигнуть, то есть невозможно достигнуть максимального процента сшивки. В результате полученная система (полиуретан) обладает неоднородной структурой (рис. 2*а*), вследствие присутствия непрореагировавшего мономера.

Введение керамического модификатора приводит к тому, что при механическом перемешивании, твердые частицы наполнителя разрушают образовавшиеся ассоциаты, тем самым, увеличивая удельную поверхность взаимодействия форполимера с отвердителем и число сшивок. Структура такого полимера получается более однородной (рис. 2*б*).

Влияние керамического наполнителя на структуру полимера хорошо демонстрирует ДТА образцов (рис. 4). При разложении исходного полиуретана (рис. 4, кривая *1*) наблюдается эндотермический эффект, связанный с испарением низкомолекулярных непрореагировавших реагентов, что доказывает их наличие в образце и отсутствие однородности структуры. При терморазложении модифицированного полиуретана (рис. 4, кривая *2*) имеет место экзотермический эффект, связанный с разрушением лишь однородного по составу и структуре полимера.

Влияние керамического наполнителя на структуру полимера литьевого полиуретана также демонстрируют спектры КР (рис. 5). На спектре КР образца, наполненного 0,001 масс. % корундом (рис. 5, кривая *2*) происходит увеличение интенсивности пиков, отвечающих колебаниям связей C=O (1680 см$^{-1}$), N–H (1450 см$^{-1}$), C–N (1250 см$^{-1}$), входящих в состав мочевинной (N–C(O)–N–H), уретановой групп (N–C(O)–O), и C–H-группы (2920 см$^{-1}$) бензольного кольца. Данный эффект связан с тем, что введение керамического наполнителя в литьевой полиуретан приводит к изменению конформации макромолекул полимера. Как видно из рис. 5 в структуру изучаемого полиуретана входят бензольные кольца, уретановые, мочевинные группы и другие элементы. Рассмотрим более подробно электронную конфигурацию фрагмента полиуретана, состоящую из бензольного кольца и мочевинной группы (на рис. 3 выделен рамкой). Электронная конфигурация указанного фрагмента представлена на рис. 6.

В бензольном кольце, где атомы углерода находятся в sp^2-гибридизации, шесть p-орбиталей взаимно перекрываются, в результате появляется

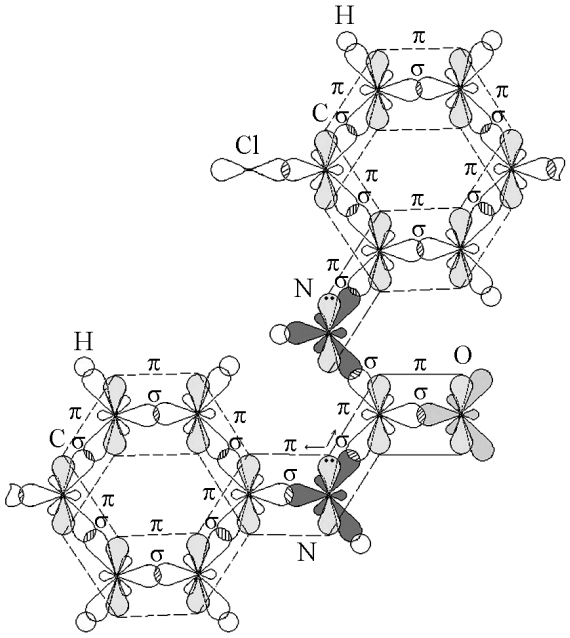


Рис. 6. Электронная схема образования системы π-связей в литьевом полиуретане при его модификации.

единая замкнутая π-электронная оболочка, стабильная система.

В мочевинной группе присутствуют атомы азота, которые имеют по неподеленной паре электронов. Атом углерода образует с атомом кислорода двойные связи (σ- и π-связь), а с атомом азота (1, 2) одинарные связи (σ-связь). Неподеленная электронная пара электронов азота (1) располагается на р-орбитали и как только эта орбиталь будет находиться в одной плоскости с другой р-орбиталью, например, близлежащего атома углерода из мочевинной группы или атома углерода из бензольного кольца, тогда будет образовываться новая π-связь. Аналогично π-связь образует атом азота (2) либо с атомом углерода из мочевинной группы, либо с атомом углерода близлежащего бензольного кольца.

Так же π-связи могут образовываться между атомами уретановой группы и атомами бензольного кольца.

Поскольку атомы азоты за счет своей неподеленной пары могут образовывать делокализованные связи, то за счет этого может образовываться достаточно протяженная система π-связей, следовательно, поляризуемость такой системы значительно увеличивается и, соответственно, растет интенсивность пиков КР этих связей [10 – 12].

Бензольное кольцо и мочевинная (уретановая) группа — это две “независимые” части одной молекулы, которые могут вращаться относительно друг друга по связи C–N. В исходном полиуретане в результате синтеза макромолекулы в пространстве могут располагаться как угодно, и плоскости р-орбиталей, например, бензольного кольца и мочевинной группы могут не совпадать. Но при введении наполнителя происходит обволакивание полимером наночастиц, что уменьшает межмолекулярное взаимодействие макромолекул полимера друг с другом. Поэтому та энергия, которая шла на образование межмолекулярных связей компенсируется изменением внутренней энергии макромолекулы, а именно, изменением конформации. Изменение конформации идет с уменьшением энергии [10] и заключается в образовании π-комплекса между π-системой молекулы бензола, неподеленной парой атома азота и π-связью в группе C=O при которой плоскости р-орбиталей совпадают. Это приводит к увеличению интенсивностей пиков КР соответствующих связей [10 – 12].

Поэтому, увеличение интенсивности пиков КР при введении определенного количества наполнителя доказывает уменьшение межмолекулярных связей между молекулами форполимера, что приводит к более полной реакции со сшивателем.

Таким образом, были получены образцы литьевого полиуретана, модифицированного нанодисперсным корундом в количестве 0,001 масс. % с наилучшими физико-механическими показателями. Отклонение от данной концентрации наполнителя в образце ведет к ухудшению его свойств, связанное с нарушением равномерности распределения наночастиц в полимерной матрице, а, следовательно, и однородности структуры.

Выводы

1. Установлено, что нанодисперсные керамические частицы корунда, со средним размером частиц 41 ± 1 нм введенные в полиуретан горячего отверждения в количестве 0,001 масс.% приводят к улучшению его физико-механических показателей (увеличение плотности, удлинения при разрыве и др.) за счет более полного взаимодействия исходных компонентов и образования более однородной структуры.

2. Показано, что керамический наполнитель способствует делокализации связей в полиуретановой системе и образованию достаточно протяженной система π-связей с высокой поляризуемостью.

Литература

1. Бюист Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов. М.: Химия, 1982, 240 с.
2. Кольцов Н.И., Ефимов В.А. Полиуретаны. Полиуретановые технологии, 2005, № 2, с. 9 – 12.
3. Плате П. Новые разработки в области полиуретановых эластомеров горячего отверждения. МДИ-преполимеры, сшиваемые аминами, предлогают новые возможности. Полиуретановые технологии, 2008, № 1 (14), с. 37 – 40.
4. Омельченко Т. В., Кадурина К. Н. Модифицированные полиуретаны. М.: Химия, 1983, 204 с.
5. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).
6. Паспорт Гб2.773.072 ПС. Машина для испытания текстильных материалов РТ-250М-2. Иваново: УУЗ Минэнерго СССР, 1986, 47 с.
7. ГОСТ 13525.1-79, Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении.
8. Паспорт Гб2.773.080 ПС. Прибор переносной для измерения твердости резины по Шору А 2033 ТИР. Иваново: ОАО “Точприбор”, 2008, 22 с.
9. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.
10. Полубояров В.А., Андрюшкова О.В., Паули И.А., Жданок А.А. Влияние механохимической обработки на

структурные превращения в твердых органических кислотах. Сборник "Химический дизайн. Метахимия и нанотехнология дизайна в науке". Новосибирск: Издательство Chem.Lab.NCD., 2009, с. 63 – 88.

11. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969, 300 с.
12. Суровцев И. В. Комбинационное рассеяние света. Лабораторная работа № 1.4. http://phys.nsu.ru/atom/text/Labwork(atom)1-4.pdf

Статья поступила в редакцию 14.02.2012 г.

Горбунов Фёдор Константинович *— Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), аспирант 3-ого года, инженер. Специализируется в области механохимии. E-mail: f1123723@yandex.ru.*

Полубояров Владимир Александрович *— Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, профессор. Специалист в области методов дисперсно-композиционного упрочнения металлов. E-mail: sanych@solid.nsc.ru.*

Байкина Лилия Кадировна *— Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, (г. Новосибирск), аспирант 3-ого года, инженер. Специализируется в области механохимии. E-mail: liliya_baikina@mail.ru.*

Волоскова Елена Владимировна *— Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, (г. Новосибирск), кандидат химических наук, младший научный сотрудник. Специалист в области механохимии. E-mail: LenaVoloskova@ya.ru.*