

Влияние природы и концентрации наполнителя на свойства полиуретановых композитов, эксплуатируемых в воде

Е. Р. Волкова

Экспериментально исследовано влияние природы и содержания наполнителей на кинетику набухания и деформационно-прочностные характеристики полиуретанов, эксплуатируемых в воде. Установлено, что композиционный материал на основе полиуретанмочевины, модифицированный диоксидом кремния, обладает повышенной влагостойкостью и улучшенными диффузионно-сорбционными характеристиками.

Ключевые слова: полиуретановый композит, наполнители, влагостойкость, влагопоглощение, набухание, прочность, деформация.

The effect of the nature and of the fillers' content on the swelling kinetics and on strain-stress characteristics of polyurethanes exploited in water has been experimentally investigated. It has been ascertained that a polyurethane urea-based composite material modified with silica exhibits enhanced moisture resistance and improved diffusive-sorption characteristics.

Key words: polyurethane composite, fillers, moisture resistance, swelling, strength, stress.

Введение

Полиуретановые эластомеры и изделия на их основе находят широкое применение в самых различных областях промышленности. Часто эти материалы предназначены для эксплуатации в физически агрессивных средах. Диффузия физически-активной жидкости и поглощение ее сшитым эластомером вызывают набухание материала, порождают напряженно-деформированное состояние полимерной матрицы, что в конечном итоге приводит к изменению основных эксплуатационных свойств изделий (изменению прочностных и структурно-механических характеристик, снижению прочности адгезионного соединения, изменению теплозащитных свойств покрытия и т.д.). При определенных условиях агрессивной средой для полиуретанов может служить вода или влажная среда. Несмотря на гидрофобность и низкую сорбционную способность полиуретанов по отношению к воде, последняя может оказывать значительное влияние на упругие, прочностные и

адгезионные свойства полиуретановых материалов. Поэтому при проектировании изделий, предназначенных для эксплуатации в условиях непосредственного контакта с водой или в среде с высокой концентрацией водяных паров, необходимо учитывать явление молекулярной диффузии, которое имеет большое значение при получении, переработке и эксплуатации полимерных материалов [1–5].

Цель настоящей работы — изучение влияния наполнителя на диффузионно-сорбционные и физико-механические свойства полиуретановых композиционных материалов, контактирующих с водой.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной основы композитов использовали широко применяемый в промышленности микрогетерогенный полиуретановый материал — полиуретанмочевину, на основе форполимера СКУ–ПФЛ–100 с молекулярной массой $M \sim 1300$,

полученный взаимодействием олиготетраметиле-
ноксиддиола (полифурита) с 2,4-толуилдендиизо-
цианатом, взятом в избытке 2,07. Форполимер
СКУ–ПФЛ–100 отверждали ароматическим диами-
ном — 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном
(Диамет Х), предварительно растворенном в ди(2-
этилгексил)фталате (ДЭГФ). Содержание ДЭГФ в
композиции 20 масс. %.

Компоненты реакционной массы во всех опытах
перемешивали в течение 5 мин при температуре
 50 ± 1 °С и остаточном давлении 3 – 5 кПа. Раствор
отвердителя сушили при температуре 80 ± 1 °С и
остаточном давлении 3 – 5 кПа до содержания влаги
не более 0,03 %. Образцы отверждали при 80 ± 2 °С в
течение трех суток в формах шелевого типа. Физико-
механические характеристики эластомеров (проч-
ность при растяжении σ_p и относительную крити-
ческую деформацию ϵ) определяли при температуре
 24 ± 1 °С и скорости растяжения $v = 0,28$ с⁻¹. Основным
критерием при выборе полимерной основы служила
высокая живучесть реакционной массы, что позво-
лило легко перерабатывать наполненные композиции
и заполнять шелевые формы методом свободного
литья [6 – 8].

В качестве микродисперсных наполнителей были
использованы тальк, шунгит, кварцевая мука (SiO₂) и
оксид алюминия (Al₂O₃), применение которых в
качестве модификаторов, приводит к улучшению экс-
плуатационных и технологических свойств не только
эластичных [8], но и жестких полиуретанов [9, 10].

Удельную поверхность наполнителей определяли
низкотемпературной сорбцией азота на приборе
ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США) после
дегазации материала в вакууме при 300 °С в течение
3 ч, используя модель Брунауэра – Эммета – Теллера
(БЭТ) [11]. Некоторые свойства используемых
наполнителей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства используемых наполнителей

Наполнитель	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Плотность, ρ , кг/м ³	Твердость по шкале Мооса, усл.ед.
Кварцевая мука	1,655	2650	7
Тальк	3,186	2900	1
Шунгит	20,404	2400	4
Оксид алюминия	38,492	3990	9

Пористость наполненных полимерных мате-
риалов определяли методом ртутной порометрии на
приборе Pore Sizer 9505 фирмы Micromeritics (США)

Таблица 2

Пористость наполненных полиуретановых материалов

Наполнитель	Общий объем пор в образце, см ³ /г	Пикнометрическая плотность, г/см ³
Шунгит	0,044	1,327
Оксид алюминия	0,045	1,448
Диоксид кремния	0,047	1,382
Тальк	0,068	1,384

[12]. Результаты проведенных испытаний пред-
ставлены в табл. 2.

Кинетику набухания образцов эластомеров
определяли гравиметрическим методом [13]. Образ-
цы полимера помещали в воду и периодически
взвешивали. Эксперимент завершался по дости-
жению равновесного насыщения образца. По
экспериментальным данным строили кинетическую
кривую набухания $g(t) = m(t)/m_E$, где $m(t)$ — масса
поглощенной за время t жидкости; m_E — предельная
масса, которую исследуемый образец поглощает при
достижении термодинамического равновесия со
средой [14, 15]. Равновесную степень набухания
вычисляли по уравнению $G = (m - m_0)/m_0$, где m_0 и m
— масса полимера до и после набухания, соот-
ветственно.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости равновесной
степени набухания полиуретановых композитов от
содержания наполнителя в материале. Видно, что
введение Al₂O₃ (кривая 1) в полиуретановую

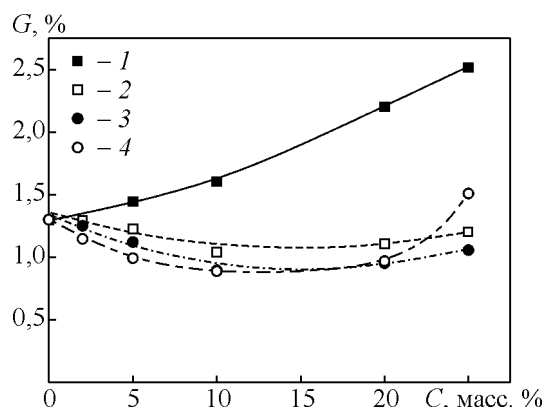


Рис. 1. Влияние содержания наполнителя на водопоглощение полиуретанов, модифицированных: 1 — оксидом алюминия; 2 — шунгитом; 3 — тальком; 4 — диоксидом кремния.

композицию повышает степень набухания композита независимо от содержания наполнителя в материале, а использование талька (кривая 2), SiO_2 (кривая 3) и шунгита (кривая 4) позволяет снизить G наполненных материалов. Однако зависимости $G(c)$ для талька, SiO_2 и шунгита имеют экстремальный вид. Максимальное уменьшение степени набухания наблюдается при 10 %-м наполнении.

Понижение степени набухания наполненных композитов в воде обусловлено разными факторами. Увеличение взаимодействия макромолекул полимера с поверхностью наполнителя, приводит к созданию дополнительного числа межмолекулярных связей и ограничению подвижности макромолекул [16, 17]. Плотность упаковки в таких системах выше, чем у ненаполненного полимера, что приводит к уменьшению предельного набухания. В [16] замечено, что сорбция наполненным полимером может быть меньше, чем в случае ненаполненного, если в результате сильной адгезии группы полимера, отвечающего за сорбцию, оказываются блокированными. Повышенные концентрации наполнителей выше некой критической концентрации, в нашем случае 10 масс. %, приводит к нарушению непрерывности полимерной фазы [18], увеличению числа и размеров пустот, через которые вода диффундирует в полимер, приводя к росту степени набухания материала.

Можно предположить, что использование наполнителя с большой удельной поверхностью (Al_2O_3) приводит к потере образцами монолитности еще на стадии получения материала, образованию в них большого количества микропустот и, следовательно, к повышению пористости. Вода легко диффундирует через эти микропустоты и проникает по капиллярным ходам вдоль границы полимер – наполнитель [19], увеличивая степень набухания наполненных полимеров. Однако, как видно из табл. 2, общий объем пор в образцах исходных материалов примерно одинаков, поэтому нельзя сделать однозначный вывод о том, что использование наполнителя с высокой $S_{\text{уд}}$ приводит к повышению пористости и тем самым к увеличению степени набухания материала. Известно, что поглощение низкомолекулярных жидкостей эластомером порождает напряженно-деформированное состояние полимерной матрицы, которое может существенно влиять на диффузионную кинетику набухания материала [14, 15]. Возникновение напряженного состояния приводит к отрыву матрицы от частиц наполнителя с образованием вакуолей (микропустот). Чем больше $S_{\text{уд}}$ наполнителя и выше его концентрация в композиции, тем тоньше прослойка полимера между частицами и, следовательно, больше микропустот возникает

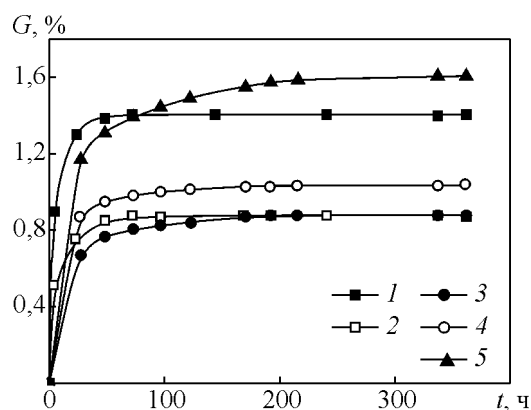


Рис. 2. Зависимости равновесной степени набухания композиционных материалов в воде от типа наполнителя: 1 – образец без наполнителя, 2 – шунгит; 3 – диоксид кремния; 4 – тальк; 5 – оксид алюминия.

именно в процессе набухания. В дальнейшем эти микропустоты заполняются водой, при этом не только повышается степень набухания материала, но и увеличивается время достижения предельной величины набухания (рис. 2).

На рис. 2 представлены кинетические кривые набухания полиуретанов, модифицированных разными наполнителями и ненаполненного исходного материала (кривая 1). Видно, что введение в систему 10 масс. % талька (кривая 4), SiO_2 (кривая 3) и шунгита (кривая 2) приводит к уменьшению гидрофильности полиуретанового композита, при этом степень набухания материала снижается в 1,35, 1,57 и 1,6 раза, соответственно. Введение Al_2O_3 (кривая 5), наоборот, повышает водопоглощение полимера.

Для анализа диффузионной кинетики набухания полиуретановых композитов в данной работе использована математическая модель, описывающая неравновесный процесс набухания плоского образца эластомера, протекающий при конечных деформациях полимерной матрицы [20]. Типичные кинетические кривые набухания образцов эластомеров представлены на рис. 3. Видно, что присутствие наполнителя в композите затрудняет установление равновесного состояния. С одной стороны, это связано с тем, что возникающие адсорбционные связи макромолекул полимера с поверхностью наполнителя способствуют структурированию системы и ограничивают подвижность полимерных цепей [16], что замедляет процесс диффузии. С другой стороны, частицы наполнителя являются естественной преградой на пути молекул воды, которые проходят более протяженный путь до полного насыщения образца.

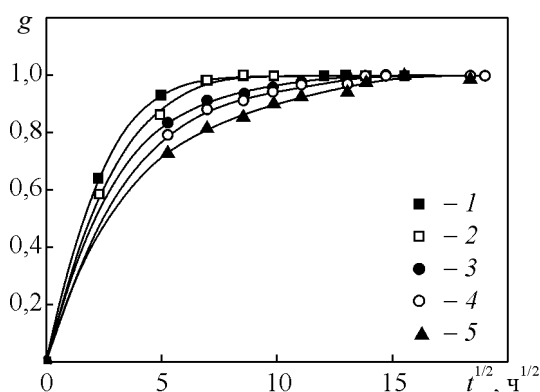


Рис. 3. Экспериментальные кинетические кривые набухания полиуретана в воде без наполнителя (1) и композитов, наполненных: 2 – шунгитом; 3 – диоксидом кремния; 4 – тальком; 5 – оксидом алюминия. Содержание наполнителя во всех композициях составляет 10 масс. %.

Из рис. 3 видно, что экспериментальные кривые набухания имеют ярко выраженный линейный участок на начальной стадии процесса. Это свидетельствует о том, что поглощение воды эластомером протекает в режиме нормальной сорбции и вода является “плохим” растворителем для наполненных сегментированных полиуретанов [14]. В этом случае, согласно [21], коэффициенты диффузии можно определить по начальному участку кинетической кривой набухания, построив ее в координатах $g(t^{1/2})$, с коэффициентом наклона $k = D\pi^2/4h^2$, где D — значение коэффициента диффузии растворителя в конечном, равновесно набухшем состоянии образца, h — исходная толщина слоя. Полученные значения D характеризуют транспортные свойства эластомеров в условиях свободного набухания в воде. В табл. 3 представлены параметры кинетических кривых набухания наполненных полиуретанов в воде при температуре 25 °С. Из табл. 3 видно, что коэффициенты диффузии всех наполненных полиуретанов ниже, чем исходного немодифицированного полимера.

Таблица 3

Параметры кинетических кривых набухания полиуретанов в воде при температуре 25 °С

Наполнитель	Равновесное набухание, $G, \%$	$k, 10^4, \text{с}^{-1}$	Коэффициент диффузии, $D, 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$
Без наполнителя	1,40	0,88	3,22
Шунгит	0,88	0,73	2,67
Диоксид кремния	0,89	0,44	1,61
Тальк	1,04	0,42	1,53
Оксид алюминия	1,61	0,38	0,51

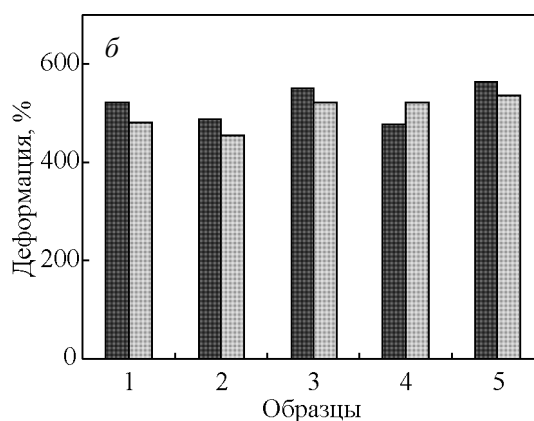
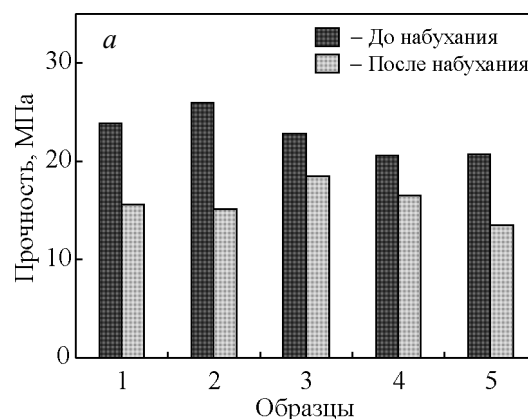


Рис. 4. Изменение: а – прочности при растяжении, б – относительной критической деформации полиуретановых образцов без наполнителя (1) и образцов, модифицированных: 2 – шунгитом; 3 – диоксидом кремния; 4 – тальком; 5 – оксидом алюминия, до и после набухания в воде в течение 1 месяца при температуре 25 °С.

На рис. 4 показана гистограмма изменения прочности при растяжении σ_p и относительной деформации ϵ композитов, содержащих 10 масс. % наполнителя, после набухания в воде. Видно, что после выдержки в воде в течение 1 месяца σ_p всех наполненных материалов падает. Во-первых, если силы адгезии между полимером и наполнителем оказываются слабее, чем силы когезии между макромолекулами полимера, то при набухании происходит отслаивание полимера от частиц наполнителя с образованием микропустот, которые заполняются водой, увеличиваются в размерах, приводя к большей дефектности материала и резкому снижению прочности. Во-вторых, вода, диффундируя в полимер, вызывает деструкцию полимерной цепи, в результате напряжений набухания часть водородных связей разрушается, что ухудшает физико-механические

свойства материала [18]. Однако, уровень изменения прочности для различных композиционных материалов, контактирующих с водой, неодинаков. Так у полиуретанов, наполненных Al_2O_3 (образец 4) и шунгитом (образец 1) падение прочности больше, чем у композиций, наполненных SiO_2 (образец 2) и тальком (образец 3). Падение прочности образца 4 можно объяснить повышенной дефектностью набухшего материала, возникающей за счет использования микродисперсного наполнителя с большей удельной поверхностью. Чем больше $S_{уд}$ наполнителя, тем выше дефектность набухшего материала, тем сильнее влияние будет оказывать влажная среда на прочностные свойства композиционных материалов. Прочностные свойства образца 2 наиболее стабильны. Вероятно, это связано с тем, что силанольные группы, находящиеся на поверхности частиц SiO_2 [9], взаимодействуя между собой, создают трехмерный каркас [22, 23], обеспечивая тем самым дополнительное структурирование полимера. Необходимо отметить, что относительная критическая деформация ϵ наполненных материалов после выдержки в воде в течение 1 месяца изменилась на 5 – 10%.

Выводы

Исследована кинетика набухания полиуретанов в воде, проведен анализ изменения деформационно-прочностных характеристик композиционных материалов после набухания.

Показано, что наилучшей влагостойкостью обладает полиуретан, модифицированный диоксидом кремния, оптимальная концентрация которого в полиуретановой композиции составляет 10 масс. %.

Автор благодарен к.х.н. Н.Б. Кондрашовой и И.А. Борисовой за определение удельной поверхности наполнителей и пористости композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-00281).

Литература

1. Лабутин А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков. Л.: Химия, 1982, 216 с.
2. Моисеев Ю.В., Зайков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979, 288 с.
3. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993, 209 с.
4. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972, 230 с.
5. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Макарова М.А., Ламзина И.С. Разработка энергодиссипирующих материалов на основе сегментированных полиуретанов с микрозернистым наполнителем. Пластические массы, 2009, № 8, с. 38 – 41.
6. Волкова Е.Р., Терешатов В.В. Исследование возможности применения наполненных полиуретановых материалов в качестве защитных покрытий. Пластические массы, 2009, № 5, с. 39 – 42.
7. Волкова Е.Р. Разработка и исследование свойств высокопрочных герметизирующих материалов. Пластические массы, 2010, № 6, с. 18 – 20.
8. Волкова Е.Р. Композиционные материалы на основе сегментированного полиуретана и микродисперсного минерального наполнителя. Перспективные материалы, 2013, № 11, с. 53 – 58.
9. Волкова Е.Р., Кондрашова Н.Б., Карманов В.И., Терешатов В.В. Быстроотверждающиеся полиуретаны, модифицированные мезопористыми наноматериалами на основе диоксида кремния. Перспективные материалы, 2013, № 10, с. 5 – 12.
10. Волкова Е.Р., Терешатов В.В. Влияние углеродсодержащих наполнителей на свойства быстроотверждающихся полиуретановых композиций. Материаловедение, 2013, № 9, с. 43 – 48.
11. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ Академ. Книга, 2004, 679 с.
12. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988, 175 с.
13. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, 301 с.
14. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. Влияние термодинамического качества растворителя на кинетику набухания полимерных сеток. Высокомолек. соед., сер. А, 2003, т. 45, № 7, с. 1160 – 1168.
15. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. О проницаемости полимерных сеток. Высокомолек. соед., сер. А, 2004, т. 46, №5, с. 896 – 904.
16. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991, 260 с.
17. Кабан А.П., Ульберг З.Р., Харитинич Н.Е. Изучение взаимодействия макромолекул полистирола с высокодисперсными частицами металлов. Синтез и физико-химия полимеров. Сб. науч. трудов. Киев: Наук. Думка, 1966, с. 148 – 152.
18. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, 272 с.
19. Керча Ю.Ю. Структурные особенности и физико-химические свойства наполненных полиуретанов. Структурные особенности полимеров. Сб. науч. трудов. Киев.: Наук. Думка, 1978, с. 84 – 103.
20. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Нелинейная теория процессов набухания эластомеров в низкомолекулярных жидкостях. Высокомолек. соед., сер. А, 2000, т. 42, №1, с. 71 – 83.
21. Волкова Е.Р., Денисюк Е.Я. Экспериментальное исследование транспортных свойств полимерных покрытий. Клеи. Герметики. Технологии, 2007, № 6, с. 31 – 32.

22. Meynen V., Cool P., Vansant E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. Microporous and Mesoporous Mater., 2009, v. 125, p. 170 – 223.
23. Collart O., Van Der Voort P., Vansant E.F. et al. A high-yield reproducible synthesis of MCM-48 starting from fumed silica. J. Phys. Chem., b, 2001, v. 105, no. 51, p. 12771 – 12777.

Статья поступила в редакцию 31.10.2013 г.

Волкова Елена Рудольфовна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии УрО РАН, Россия (г. Пермь), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии полимеров. E-mail: volkova-elrud@yandex.ru.