

Композиционные материалы на основе сегментированного полиуретана и микродисперсного минерального наполнителя

Е. Р. Волкова

Исследована возможность использования микродисперсных минеральных наполнителей в качестве модификаторов при формировании новых полимерных композиционных материалов. Изучена реокинетика процесса формирования наполненного полиуретана. Проведено исследование термомеханических свойств готового материала. Показано, что введение микродисперсного минерального наполнителя является эффективным способом физической модификации полиуретана на основе политетраметилэтиленгликоля.

Ключевые слова: сегментированный полиуретан, микродисперсные наполнители, физико-механические свойства, реология, термомеханика.

A possibility to use micro-dispersive mineral fillers as modifiers on formation of new polymeric composite materials was investigated. Rheological kinetics of the formation process of the filled polyurethane was also studied. Investigation in thermo-mechanical properties of the finished material was performed. Introduction of micro-dispersive mineral filler has been evinced to be an effective method to physically modify polytetramethyleneglycol-based polyurethane.

Key words: segmented polyurethane, micro-dispersive fillers, physic-mechanical properties, rheology, thermo-mechanics.

Введение

Наполнение полимеров — один из способов формирования материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами [1–6]. Наполненные полимеры, содержащие дисперсные минеральные или органические наполнители, называют полимерными композиционными материалами (ПКМ). Свойства ПКМ зависят в равной степени, как от свойств полимерной матрицы, так и от показателей армирующего каркаса. Основными требованиями, предъявляемыми к полимерным связующим, являются высокая прочность и максимальная адгезия к поверхности наполнителя. Кроме того, связующее должно обладать определенным уровнем вязкости и жизнеспособности для смешивания с дисперсным наполнителем [7]. Перспективной полимерной основой ПКМ являются сегментированные полиуретаны, микрофазовая структура которых образуется

вследствие термодинамической несовместимости жестких и гибких сегментов [8–10]. Жесткие сегменты, сегрегированные в домены, играют роль узлов физической сетки в полимерной матрице, что приводит к уникальному сочетанию прочностных характеристик, эластичности и износостойкости полиуретана [11]. Ширина жестких доменов, по данным электронной микроскопии, составляет 3–10 нм [12], то есть жесткие домены в сегментированных полиуретанах можно рассматривать как нанонаполнитель, равномерно распределенный в непрерывной фазе гибких сегментов. Оптимизировать такую структуру можно введением частиц наполнителя более крупных размеров, например, микродисперсного наполнителя, так как максимальный эффект усиления проявляется при использовании комбинированного наполнителя [7].

Выбор наполнителей полимерных материалов зависит от назначения материала, необходимости

изменения физико-механических характеристик, тепло- и термостойкости, реологических и других свойств. Введение наполнителей в литевые уретановые эластомеры обеспечивает возможность использования их не только в статическом, но и в динамическом режиме нагружения [13]. В последние годы возрос интерес исследователей к наноматериалам и изучению возможности применения их в качестве наполнителей различных полимеров. Теоретически, введение наполнителей столь малых размеров с высокой удельной площадью поверхности должно привести к возрастанию площади поверхности раздела фаз между полимером и наполнителем, которая определяет свойства наполненного материала. Однако при формировании нанокомпозитов возникают определенные трудности, основная из которых заключается в склонности наночастиц к агрегации вследствие их высокой поверхностной энергии. В результате этого в материале возникают микрообласти, состоящие из агрегатов наполнителя, отдельные частицы которого остаются не смоченными полимером. При растяжении эти агрегаты легко разрушаются, что приводит к образованию внутренних дефектов и, как следствие, к ухудшению деформационно-прочностных свойств материала. Таким образом, при формировании нанокомпозитов возникают сопутствующие проблемы, связанные с технологией диспергирования и равномерного распределения нанонаполнителя в полимере.

Цель данной работы — исследование влияния микродисперсных минеральных наполнителей на реологические характеристики, кинетику отверждения и физико-механические свойства сегментированного полиуретана на основе политетраметилэтиленгликоля.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной основы исследуемых систем был выбран форполимер СКУ–ПФЛ–100 с молекулярной массой $M \sim 1300$, полученный взаимодействием политетраметилэтиленгликоля (полифурита) с 2,4-толуилдендиизоцианатом, взятом в избытке 2,07. Концентрация NCO-групп форполимера составляла 6,3 масс. %. В качестве отвердителя использовали ароматический диамин – 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (Диамет X), предварительно растворенный в ди(2-этилгексил)фталате.

В полиуретановые композиции вводили модифицирующие добавки (микродисперсные наполнители) в количествах, при которых сохраняется литевая способность полимеров.

Тальк — природный материал, представляет собой гидратированный силикат магния ($3MgO \cdot$

$\times 4SiO_2 \cdot H_2O$). Тальк — это мягкий материал с твердостью по Моосу, равной 1 [1] и плотностью 2900 кг/м^3 . Частицы талька имеют пластинчатую форму. В работе использовали тальк с размером частиц 1 – 20 мкм. Тальк относится к активным наполнителям.

Кварцевая мука (SiO_2) — рыхлый серый порошок, твердость по Моосу — 7, плотность 2650 кг/м^3 , частицы имеют призматическую нерегулярную форму. Размер частиц исследуемого SiO_2 составлял 2 – 10 мкм. Введение кварцевой муки в отверждающиеся композиции повышает стабильность размеров деталей, улучшает теплопроводность.

Оксид алюминия (Al_2O_3) — порошок белого цвета, твердость по Моосу — 9, плотность 3990 кг/м^3 . Форма частиц Al_2O_3 сферическая, размер частиц 10 – 60 мкм. Используется в качестве наполнителя для повышения термостабильности и твердости полиуретанов.

Шунгит — тонкодисперсный порошок (природный фуллерен). Согласно результатам рентгено-спектрального анализа основными порообразующими исходной шунгитовой породы являются кварц (SiO_2) — 56,4% и углерод (C) — 32,8%. Плотность шунгита составляет 2400 кг/м^3 , форма частиц близка к сферической. Размер частиц шунгита, используемого в работе — 2 – 20 мкм. Благодаря биполярности шунгиты смешиваются со всеми известными веществами. Следствием высокой совместности шунгитов со связующими является способность создавать высоконаполненные композиции, в т.ч. на основе каучуков.

Перед использованием тальк, шунгит, SiO_2 и Al_2O_3 сушили при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 3 – 5 кПа.

Компоненты реакционной массы во всех экспериментах перемешивали в течение 5 минут при температуре $50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 3 – 5 кПа. Раствор отвердителя предварительно сушили при температуре $80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 3 – 5 кПа до содержания влаги не более 0,03 %.

Образцы отверждали при температуре $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение трех суток в формах щелевого типа. Завершение процесса отверждения контролировали по достижению постоянного значения твердости исследуемых материалов по Шору А.

Физико-механические характеристики эластомеров (прочность при растяжении σ_p , относительную критическую деформацию ϵ и условный модуль при относительной деформации 100% E_{100}) определяли на универсальной машине INSTRON 3365 (Великобритания) при температуре $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости растяжения $v = 0,28 \text{ с}^{-1}$.

Реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре RHEOTEST 2.1 (Германия) с рабочим узлом конус – плита при температуре 25 ± 1 °C и скорости сдвига 180 с^{-1} . С точки зрения оценки реакционной способности полимерной композиции наибольший практический интерес представляет время жизнеспособности t^* (время достижения вязкости $100 - 140 \text{ Па}\cdot\text{с}$) [14].

Термомеханические кривые снимали на приборе УИП-70 (Россия) при скорости сканирования $0,04 \text{ град./с}$ в дилатометрическом режиме.

Результаты и их обсуждение

Влияние наполнителя на прочностные и деформационные свойства полиуретановых эластомеров представлены на рис. 1 и 2. Из рис.1 видно, что зависимость прочности материала от содержания шунгита (кривая 1), SiO_2 (кривая 2) и Al_2O_3 (кривая 4) носят экстремальный вид. Прочность при растяжении σ_p проходит через максимум при концентрации SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2 \text{ масс.}\%$, шунгита — $\sim 10 \text{ масс.}\%$. Следовательно, при такой концентрации наполнителя в композиции реализуются оптимальные условия для химического и физического взаимодействия полиуретановой матрицы и наполнителя. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к снижению величины σ_p и при содержании $10 \text{ масс.}\%$ SiO_2 , Al_2O_3 , талька и $25 \text{ масс.}\%$ шунгита становится ниже, чем у исходного, ненаполненного полиуретана. Это связано с тем, что при увеличении концентрации наполнителя, подвижность полимерных цепей в граничных с наполнителем слоями меняется. Кроме того, вводимый в полимерное

связующее наполнитель способствует обрыву растущей полимерной цепи [15]. Условный модуль упругости при наполнении полиуретана шунгитом (кривая 1') возрастает вплоть до 25% наполнения и увеличивается на 25% по сравнению с ненаполненным полиуретаном. Для ПКМ, модифицированного SiO_2 (кривая 2') и тальком (кривая 3'), E_{100} практически не меняется. В случае наполнения Al_2O_3 (кривая 4') модуль начинает падать при содержании наполнителя выше $10 \text{ масс.}\%$.

При длительном нагружении происходит отслаивание полимера от поверхности наполнителя с образованием пор. Эффект отслаивания сопровождается уменьшением относительной критической деформации ϵ (рис. 2). Кроме того, введение наполнителя в вязкую полиуретановую композицию приводит к образованию дефектной структуры материала, что так же сопровождается падением деформационно-прочностных характеристик [3, 16]. Из рис. 2 видно, что деформационные свойства композиции, наполненной Al_2O_3 (кривая 1), улучшаются до содержания наполнителя $15 \text{ масс.}\%$. Не исключено, что на эффект увеличения ϵ оказывает влияние размер частиц Al_2O_3 . Из всех исследованных наполнителей частицы Al_2O_3 наиболее крупные и при растяжении композита, разрушения самих частиц наполнителя, в отличие от агломератов из мелких частиц, не происходит. Материал с наполнителем более крупных размеров оказывается более устойчивым к нагружению. Вероятно, это тот редкий случай, когда более крупные частицы наполнителя тормозят прорастание трещин, наполнение полимера увеличивает относительное удлинение при разрыве по сравнению с ненаполненным полимерным связующим [3].

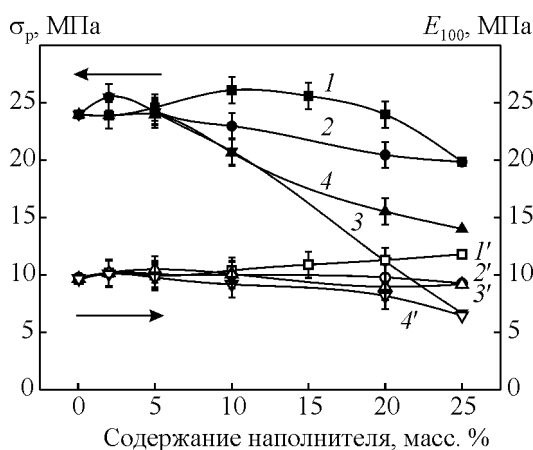


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении и условного модуля упругости материала от содержания наполнителя: 1, 1' – шунгит; 2, 2' – кварцевая мука; 3, 3' – тальк; 4, 4' – оксид алюминия.

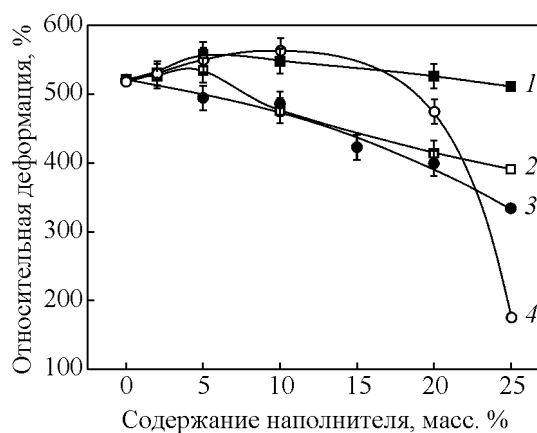


Рис. 2. Зависимость относительной критической деформации материала от содержания наполнителя: 1 – оксид алюминия; 2 – кварцевая мука; 3 – тальк; 4 – шунгит.

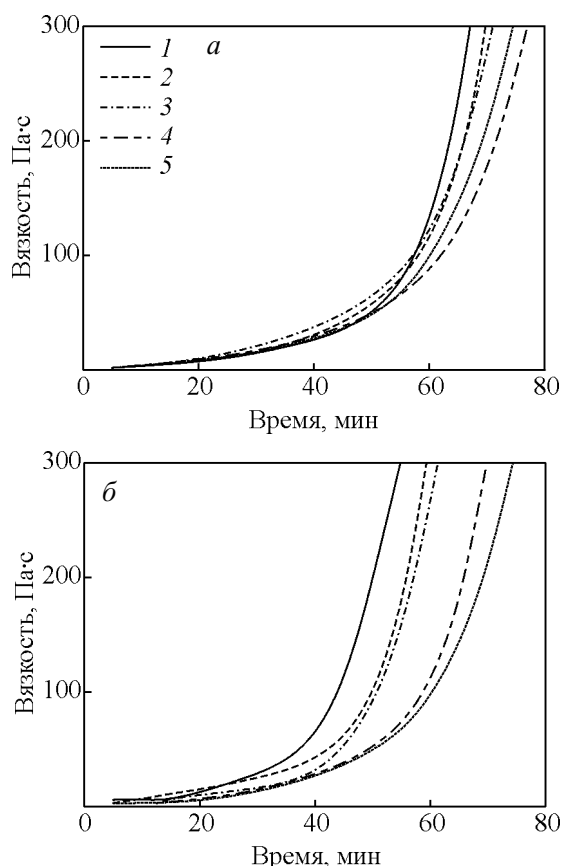


Рис. 3. Кинетические кривые нарастания динамической вязкости полиуретановых композиций без наполнителя (5) и содержащих 5 (а) и 20 масс.% (б) наполнителя: 1 – шунгит; 2 – кварцевая мука; 3 – тальк; 4 – оксид алюминия.

Исследование реологических свойств наполненных полимерных композиций особенно актуально, когда речь идет о технологии переработки методом литья. Закономерно, что введение в полиуретановую композицию микродисперсных наполнителей приводит к повышению динамической вязкости, а, следовательно, к уменьшению текучести реакционной массы [17 – 20]. На рис. 3а и б приведены кинетические кривые нарастания динамической вязкости исходной и наполненных композиций, содержащих 5 и 20 масс.% наполнителя, соответственно. Из рис. 3а видно, что для всех зависимостей $\eta(t)$ характерно наличие индукционного периода продолжительностью до 20 мин, в течение которого вязкость композиции практически не меняется. Причем в случае 5%-го наполнения вязкость композиций незначительно отличается от вязкости ненаполненной композиции, то есть в малых количествах наполнитель не препятствует линейному росту макромолекул на начальной стадии процесса уретанообразования. На

стадии разветвления макромолекул, вплоть до точки гелеобразования, на реокинетику отверждения оказывает влияние тип наполнителя. Наибольшую активность проявляет шунгит (кривая 1). Однако на время жизнеспособности композиции 5%-е наполнение влияет незначительно. Разница составляет ± 2 мин. Интересная зависимость наблюдается для композиции, наполненной Al_2O_3 . Из рис. 3а видно, что введение Al_2O_3 (кривая 4) позволяет уменьшить на 11% динамическую вязкость композиции и повысить время жизнеспособности реакционной массы, что чрезвычайно важно, например, при заполнении больших форм методом свободного литья при производстве крупногабаритных полиуретановых изделий. Такое явление может быть связано с формой частиц наполнителя. Частицы Al_2O_3 имеют сферическую форму. Это позволяет им легко разворачиваться и скользить параллельно молекулам полимера в направлении движения силы, что выражается в виде понижения вязкости. При введении 5 масс.% Al_2O_3 прочность, модуль упругости и деформация наполненного материала выше, чем у исходного полимера. При повышении содержания наполнителя этот эффект исчезает.

Существенное влияние на реологические свойства оказывает 20%-е наполнение (рис. 3б). Видно, что введение в исходную композицию 20 масс.% наполнителя приводит к закономерному повышению вязкости и снижению жизнеспособности наполненных композиций. Для более глубокого анализа исследована реокинетика уретанообразования наполненных композиций. Для этого были определены константы скорости реакции по начальным и конечным участкам анаморфоз кинетических кривых $\ln\eta(t)$. В таблице представлены значения констант скорости реакции и время жизнеспособности наполненных композиций. Видно, что начальная скорость полимеризации реакционной массы в присутствии шунгита и Al_2O_3 ниже, чем без наполнителя, то есть в присутствии этих наполнителей часть

Таблица

Значения констант скорости уретанообразования и время жизнеспособности наполненных композиций (содержание наполнителя 20 масс.%)

№ п/п	Наименование наполнителя	Константы скорости реакции, $K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$		Время жизнеспособности, $t^*, \text{мин}$
		$K_{\text{нач}}$	$K_{\text{кон}}$	
1	Без наполнителя	72,4	79,2	61
2	Оксид алюминия	51,4	101,6	58
3	Кварцевая мука	70,4	119,4	51
4	Шунгит	45,2	117,5	50
5	Тальк	79,0	116,6	44

олигомера в начале реакции остается неотвержденной. В композиции наполненной тальком, скорость нарастания вязкости возрастает уже на начальной стадии полимеризации. Скорость реакции на конечной стадии полимеризации всех наполненных полимеров выше, чем на начальной стадии наполненных и конечной стадии ненаполненной композиции, что, в конечном счете, сказывается на живучести реакционной массы. Данные рис. 3б и таблицы свидетельствуют о том, что введение в полиуретановую композицию наполнителя в количестве 20 масс.% позволяет повысить скорость конечной стадии полимеризации, что приводит к закономерному снижению времени жизнеспособности полиуретановой композиции. По показателю твердости (по Моосу) исследованные наполнители можно расположить в следующий ряд в порядке возрастания: тальк – шунгит – кварцевая мука – оксид алюминия. Тальк является самым мягким из рассмотренных наполнителей. Его частицы легко образуют агрегаты. Присутствие в полимерной композиции агрегатов наполнителя равносильно увеличению объемной концентрации, поэтому вязкость таких систем возрастает сильнее [21] (кривая 2). Таким образом, чем больше твердость дисперсного наполнителя, тем выше жизнеспособность наполненной полимерной композиции.

На рис. 4 приведены термомеханические кривые ненаполненного и наполненных материалов, снятые в режиме дилатометрии. По этим кривым были определены значения температурных коэффициентов линейного расширения α , равные отношению относительного удлинения образца к изменению температуры, вызвавшему это удлинение, и дефор-

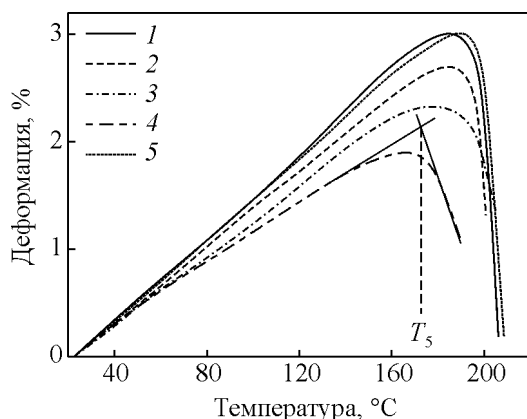


Рис. 4. Термомеханические кривые эластомеров, содержащих 20 масс.% наполнителя, снятые в режиме дилатометрии. 1 – тальк; 2 – кварцевая мука; 3 – шунгит; 4 – оксид алюминия, 5 – без наполнителя.

мационная теплостойкость T_d . Деформационную теплостойкость — способность полимера работать в заданном диапазоне температур, определяли по точке пересечения касательной в месте перегиба на дилатометрической кривой (кривая 5). Согласно полученным данным, введение в исходную композицию 20 масс.% SiO_2 (кривая 3), шунгита (кривая 4) и Al_2O_3 (кривая 5) приводит к снижению α соответственно на 11, 15 и 28%. Введение 20 масс.% талька (кривая 2) не приводит к изменению линейных размеров образца при нагревании в исследуемом диапазоне температур, однако в этом случае не меняется и T_d . При наполнении полиуретанов SiO_2 , шунгитом и Al_2O_3 деформационная теплостойкость падает до 196, 190 и 172 °С, соответственно, в то время как для ненаполненного материала T_d составляет 200 °С.

Таким образом, путем модификации литьевых полиуретановых эластомеров микродисперсными минеральными наполнителями (тальк, оксид алюминия, кварцевая мука, шунгит) можно сформировать материалы с заданным комплексом свойств, удовлетворяющих условиям эксплуатации. Однако, при выборе наполнителей необходим комплексный подход, так как на свойства композиционного материала оказывает влияние не только природа наполнителя, но также форма и размер его частиц.

Выводы

1. Вискозиметрическим методом исследована реокинетика отверждения полиуретанов в присутствии талька, шунгита, кварцевой муки, оксида алюминия и показано, что введение наполнителя в количестве 20 масс.% позволяет повысить скорость полимеризации на конечной стадии реакции и сократить время жизнеспособности композиции. Однако такое наполнение приводит к потере эластичности готового материала. Введение 5 масс.% Al_2O_3 , наоборот, позволяет увеличить живучесть реакционной массы.

2. Установлена корреляция между твердостью наполнителя и реологическими свойствами наполненной композиции: чем тверже наполнитель (по шкале Мооса), тем ниже вязкость и жизнеспособность композиции.

3. Прочность при растяжении и относительная критическая деформация проходят через максимум при увеличении содержания наполнителя от 2 до 25 масс.%. Наибольший эффект достигается при введении 2 масс.% SiO_2 и Al_2O_3 и 10 масс.% шунгита. Условный модуль упругости для шунгитонаполненных композитов монотонно растет с повышением концентрации наполнителя.

4. Исследовано влияние наполнителей на термомеханические свойства наполненных полиуретанов на основе политетраметилэтиленгликоля. Показано, что модификация полиуретана кварцевой мукой, оксидом алюминия и шунгитом приводит к уменьшению деформируемости композиционного материала под действием температуры. Данные экспериментов свидетельствуют о том, что при введении в полиуретановую композицию 20 масс.% Al_2O_3 коэффициент линейного расширения готового материала снижается на 28% по сравнению с ненаполненным полиуретаном.

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие. Под ред. С. Каца, Д. Милевски. М.: Химия, 1981, 736 с.
2. Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса. М.: Химия, 1968, 483 с.
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, 312 с.
4. Волкова Е.Р. Влияние волокнистых наполнителей на вязкоупругие свойства сегментированных полибутадиенуретанов. Пластические массы, 1998, № 8, с. 31 – 33.
5. Волкова Е.Р., Терешатов В.В. Исследование возможности применения наполненных полиуретановых материалов в качестве защитных покрытий. Пластические массы, 2009, № 5, с. 39 – 42.
6. 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.
7. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991, 260 с.
8. Koberstein J.T., Galambos A.F., Leung L.M. Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties. *Macromolecules*, 1992, v. 25, no. 23, p. 6195 – 6204.
9. Koberstein J.T., Leung L.M. Compression-molded polyurethane block copolymers. 2. Evaluation of microphase compositions. *Macromolecules*, 1992, v. 25, no. 23, p. 6205 – 6213.
10. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Волкова Е.Р. Два типа физической сетки в сшитых сегментированных полиуретанах. *Высокомолек. Соед., Сер. А*, 1995, т. 37, № 11, с. 1881 – 1887.
11. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. Думка, 1970, 221 с.
12. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. Думка, 1982, 294 с.
13. Песочинская Н.С., Сотникова Э.Н., Апухтина Н.П., Мозжухина Л.В. Динамические свойства литьевых некристаллических полиуретанов. *Каучук и резина*, 1980, № 5, с. 9 – 11.
14. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990, 288 с.
15. Липатов Ю.С. Исследование поведения наполненных и ненаполненных полиуретанов при многократных деформациях. В кн. Гетерогенные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1973, с. 48 – 55.
16. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980, 320 с.
17. Волкова Е.Р., Кондрашова Н.Б., Терешатов В.В., Вальцифер В.А. Реологические свойства полиуретановых композиций, наполненных мезопористыми материалами на основе диоксида кремния. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2011, № 7, с. 21 – 26.
18. 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.
19. Волкова Е.Р., Терешатов В.В. Влияние углеродсодержащих наполнителей на структуру и свойства полиуретановых композитов. *Материаловедение*, 2013, № 9, с. 43 – 47.
20. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Кисельков Д.М., Саенко Е.В. Реологическое поведение композиций на основе полиуретана, модифицированного шунгитом. Материали за IX международна научна практична конференция “Ключови въпроси в съвременната наука – 2013”. Том 31. Химия и химически технологии. София: “Бял ГРАД-БГ” ООД, 2013, с. 13 – 15.
21. Макаров В.Г., Помещиков В.И., Синельникова Р.М., Никитина Н.Н., Гипикова Е.В., Дюльдина М.В., Серегин Д.Н. Свойства полипропилена, наполненного тальком. *Пластические массы*, 2000, № 12, с. 13 – 16.

Статья поступила в редакцию 13.06.2013 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.