

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

## СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 7

УДК 541.64 : 539.2

### МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА АЭРОСИЛОМ

*A. Г. Махмурев, Л. Ф. Чуйкова, Т. К. Шапошникова,  
А. Г. Синайский, Н. Н. Павлов*

Работа посвящена исследованию одного из методов структурной модификации полидиенуретановых эластопластов с целью улучшения их механических и технологических свойств, практическое применение которых представляет несомненный интерес.

Учитывая строение полимера, можно было предположить, что возможность модификации свойств эластопласта может быть достигнута введением в него высокодисперсных наполнителей с активными функциональными группами. Таким наполнителем может явиться двуокись кремния, содержащая силанольные  $\equiv\text{SiOH}$  и силоксановые  $\equiv\text{SiOSi}\equiv$  группы.

Задача данного исследования — изучение структурных изменений, происходящих в полидиенуретановом эластопласте при введении аэросила и оценка механических свойств наполненных образцов.

#### Объекты и методы исследования

Объектом исследования был выбран линейный полидиенуретановый эластопласт (ПДУ) на основе низкомолекулярного сополимера бутадиена и изопрена (4:1) с концевыми вторичными гидроксильными группами (ПДИ-1), 2,4-толуилендиизоцианата (ГДИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ) при мольном отношении NCO / OH, равном 1,05. Мольное соотношение ДЭГ / ПДИ-1 = 4. При таком соотношении исходных компонентов в полимере содержится 29,4 вес.% полиуретановых блоков.

В качестве наполнителя использовали аэросил с удельной поверхностью 175  $\text{m}^2/\text{g}$ . Образцы ПДУ с наполнителем и без него вальцевали при 100° в течение 5 мин., после чего при 134° из них прессованием готовили пленки для механических испытаний. Эти же образцы были подвергнуты ИК-спектроскопическому и электронно-микроскопическому исследованием. Кроме того, вальцеванные образцы растворяли в этилацетате и высушиванием растворов (при 100° на полиэтиленовой подложке) получали пленки для механических испытаний и электронно-микроскопического исследования.

Механические свойства образцов оценивали на динамометре РМ-30 при скорости вытяжки 200  $\text{мм}/\text{мин}$ . ИК-спектроскопическое исследование проводили на спектрометре ИКС-14 в области частот 700—4000  $\text{см}^{-1}$ . Препараты готовили методом запрессовки полимера в таблетки из КВг. Для электронно-микроскопического исследования, которое осуществляли при помощи электронного микроскопа ЭМ-7, готовили кварцевые реплики со сколов образцов.

#### Обсуждение результатов

По мере увеличения в полимере наполнителя возрастает разрывная прочность и удлинение образцов, повышается сопротивление раздиру при одновременном падении остаточного удлинения (рис. 1, 2). Оптимальный комплекс свойств достигается при содержании аэросила в смеси примерно 40 вес. ч. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя механические свойства системы ухудшаются.

С целью исследования характера взаимодействия термоэластопласта и наполнителя были изучены ИК-спектры ненаполненного и наполненного ПДУ, а также аэросила (рис. 3).

Наиболее характерные изменения наблюдались в коротковолновой области спектра. Для аэросила характерны две интенсивные полосы поглощения в области  $7350 \text{ см}^{-1}$  и  $3500 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям свободных и связанных водородной связью гидроксильных групп. В спектре ПДУ наблюдается полоса поглощения при  $3265 \text{ см}^{-1}$ , ответственная за валентные колебания NH-групп [1]. При введении в полимер аэросила про-

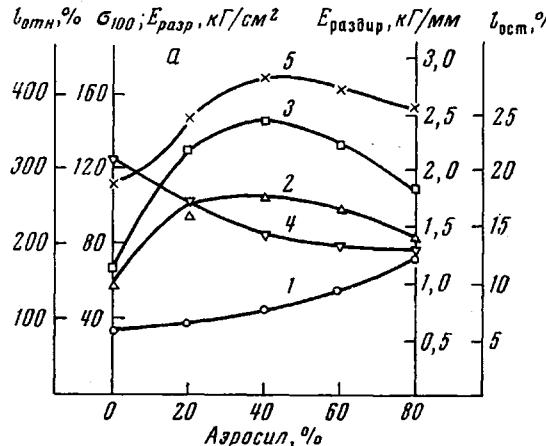


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость условного модуля при деформации 100%  $\sigma_{100}$  (1); прочности при разрыве  $E_{разр}$  (2); относительного  $l_{отн}$  (3) и остаточного удлинений  $l_{ост}$  (4) и сопротивления раздиру  $E_{раздир}$  (5) ПДУ от содержания аэросила

Рис. 2. Зависимость напряжения пленок, полученных из расплава (1, 2) и из раствора ПДУ (3, 4) без аэросила (1, 3) и с 40 вес. ч. аэро-сила (2, 4), от деформации

Рис. 3. ИК-спектры ПДУ (1), аэро-сила (2) и ПДУ с аэросилом (3)

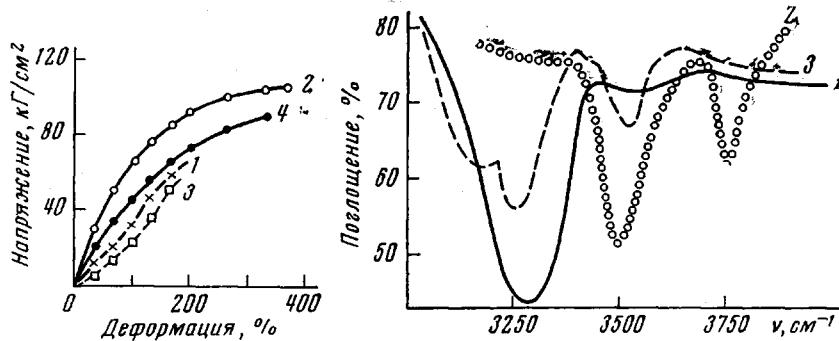


Рис. 2

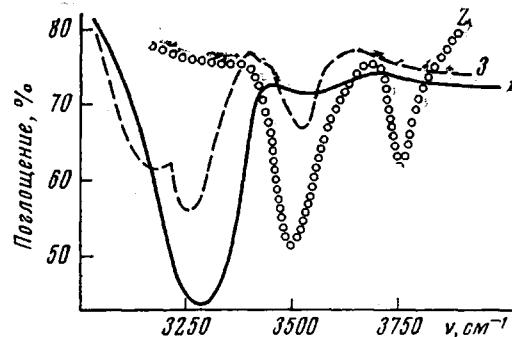


Рис. 3

исходит исчезновение полосы поглощения при  $3750 \text{ см}^{-1}$  и уменьшение интенсивности полосы в области  $3500 \text{ см}^{-1}$ . Одновременно с этим менее интенсивной становится полоса валентных колебаний NH-групп и наблюдается появление рядом с ней со стороны низкочастотной области спектра новой полосы поглощения при  $3236 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые изменения в спектрах указывают на образование водородных связей между гидроксильными группами частиц наполнителя и группами NH полиуретановых отрезков макромолекул эластопласта [2].

В связи с этим можно было предположить, что наиболее эффективные изменения следует ожидать в структуре полиуретановых областей. При помощи электронного микроскопа была изучена структура сколов образцов ПДУ без наполнителя и с наполнителем, полученных как из расплава, так и через раствор.

Из рис. 4, а, б можно видеть, что для структуры ненаполненного ПДУ характерно наличие эластомерных областей, отделенных от участков жесткого полимера довольно четкими границами раздела. При введении наполнителя в блок-сополимер аэросил распределяется в эластомерных об-

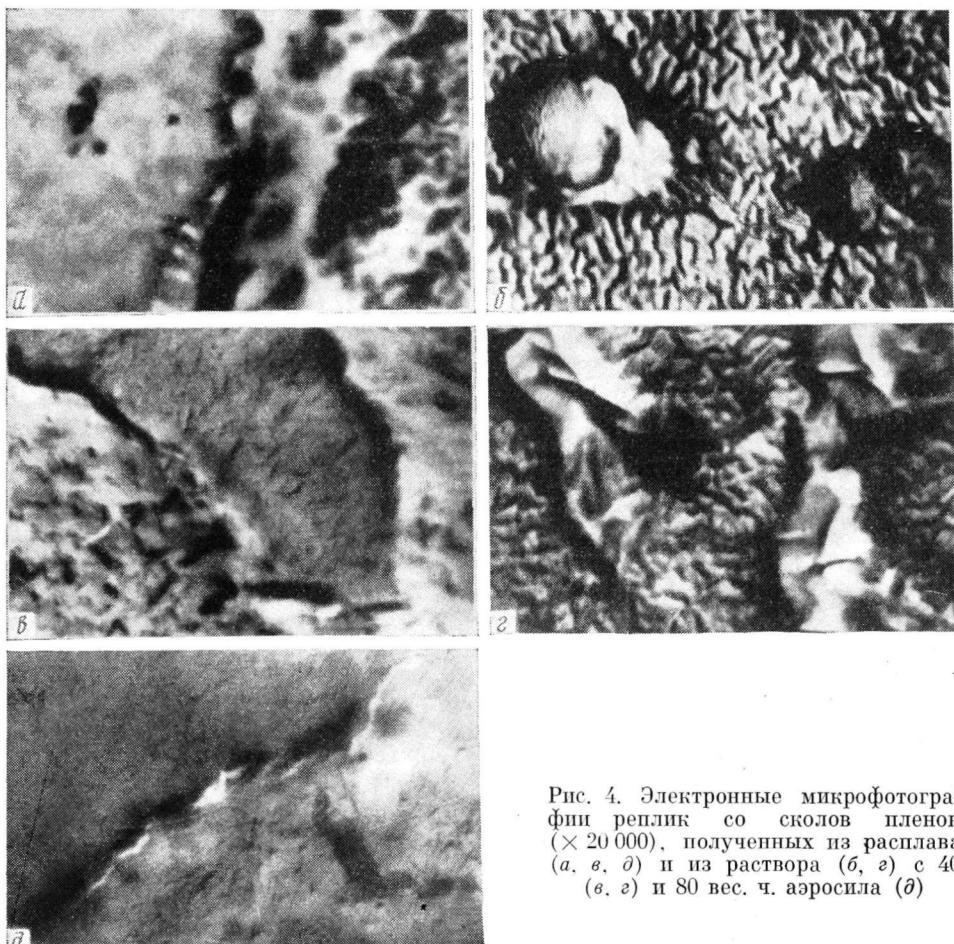


Рис. 4. Электронные микрофотографии реплик со сколов пленок ( $\times 20\ 000$ ), полученных из расплава (a, b, d) и из раствора (b, e) с 40 (e, f) и 80 вес. ч. аэросила (d)

ластях и в виде довольно крупных агломератов, сохраняя при этом характерную для эластомеров полосатую структуру (рис. 4, *в*, *г*). В области жесткого уретанового блока включения аэросила не видны, по-видимому, вследствие распределения наполнителя в среде полимера в виде элементарных частиц. При этом наблюдается изменение структуры полиуретановых областей с появлением в них типичной для эластомеров полосатой структуры. Далее видно (рис. 4, *д*), что увеличение количества наполнителя с 40 до 80 вес.ч. приводит практически к полному исчезновению в структуре полимера характерных полосатых образований.

Данные ИК-спектроскопического и электронно-микроскопического исследований свидетельствуют о том, что изменение механических свойств ПДУ при введении аэросила связано, в основном, с изменениями в структуре областей жесткоцепного полимера. При распределении наполнителя в ПДУ происходит разрушение существующих межмолекулярных водородных связей, что приводит к разрыхлению плотной упаковки полимера и его эластификации. При этом не происходит потери прочности ПДУ, поскольку аэросил, являясь активным наполнителем, способствует упрочнению блок-сополимера.

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии показано, что при введении аэросила в линейном полидиенуретановом эластопласте (ПДУ) наблюдается разрушение межмолекулярных водородных связей в полиуретановых областях

и образование водородных связей между гидроксильными группами аэросила и NH-группами полимера.

2. Установлено, что введение аэросила в ПДУ приводит к значительному изменению надмолекулярной организации полиуретановых областей, свидетельствующему об их эластификации.

3. Показано, что зависимость механических свойств ПДУ от количества аэросила носит экстремальный характер. Наличие оптимума в механических свойствах образцов связано с конкурирующим влиянием эффектов эластификации и усиления полимера.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт пленочных материалов  
и искусственной кожи

Поступила в редакцию  
9 XI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
  2. Л. М. Крылова, В. И. Лыгин, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, А. В. Киселев, Сб. Спектроскопия полимеров, «Наукова думка», 1968.
-