

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ АЭРОСИЛА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Липатова Т. Э., Шейнина Л. С., Владимирова Л. Ю.,
Маслак Ю. В.

Изучены структура и свойства сетчатых ПУ на основе полиокси-пропиленгликоля, триметилолпропана и толуилиен-2,4- или дифенилметан-4,4'-дизоцианата, отверждаемых в присутствии различных количеств аэросила. Показана возможность оценки вклада двух типов специфических связей в сетчатую структуру наполненных ПУ. Аэросил оказывает принципиально различное влияние на формирование сетчатой структуры полимеров, полученных на основе дизоцианатов симметричного и несимметричного строения, что отражается в величинах эффективной плотности спшивки ПУ.

Получение сетчатых ПУ в присутствии высокодисперсных минеральных наполнителей сопряжено с различными изменениями структуры матричного полимера [1]. В частности, в области малых наполнений часто образуются полимеры с более дефектной (по сравнению с ненаполненными ПУ) структурой сетки [1–3]. Исследование роли высокодисперсных твердых добавок в реакциях образования сетчатых ПУ показало, что количество наполнителя, в частности аэросила, определяет степень завершенности реакции, с которой в системе начинается процесс структурного гелеобразования [4]. Характер влияния аэросила различен для реакционных смесей, отвержающихся на основе дизоцианатов симметричного и несимметричного строения [4]. Начало структурного гелеобразования характеризуется переходом реакционных ПУ смесей из гомогенного состояния в микрогетерогенное, качественная оценка которого приведена в работе [5]. Роль наполнителя в процессе структурирования может быть следствием его разного влияния на гомогенность отверждающейся реакционной смеси. Это тем более вероятно, что ПУ на основе дизоцианатов с симметричным и несимметричным расположением изоцианатных групп обладают различной способностью к микрофазовому разделению [6, 7] вследствие самоассоциации уретановых сегментов макроцепей.

В связи с этим цель настоящей работы выяснить, к каким изменениям структуры и свойств сетчатых ПУ приводят различия в процессе отверждения наполненных реакционных смесей на основе симметричных и несимметричных дизоцианатов.

Работу проводили на образцах сетчатых ПУ, синтезированных одностадийным методом при 353 К в присутствии наполнителя из полиоксипропиленгликоля со среднечисленной $M=1000$ (ППГ), триметилолпропана (ТМП) и дифенилметан-4,4'-МДИ или толуилиен-2,4-дизоцианата (ТДИ), подготовленных и очищенных в соответствии с описанными методиками [4, 8, 9]. В качестве наполнителя использовали аэросил А380, высущенный совместно с гликолям [4].

С целью изучения характера межцепных взаимодействий в наполненных сетчатых ПУ объемным методом изучено равновесное набухание Q_p в дилатометрах типа Жарчинского [10] при $301\pm0,1$ К. Степень равновесного набухания определяли по формуле

$$Q_p = \frac{V_p}{V_n(1-\varphi)},$$

где V_p – объем поглощенного растворителя, V_n – объем образца полимера до набухания, φ – объемная доля наполнителя в полимере, введенная для учета ненабухающей части полимерного образца.

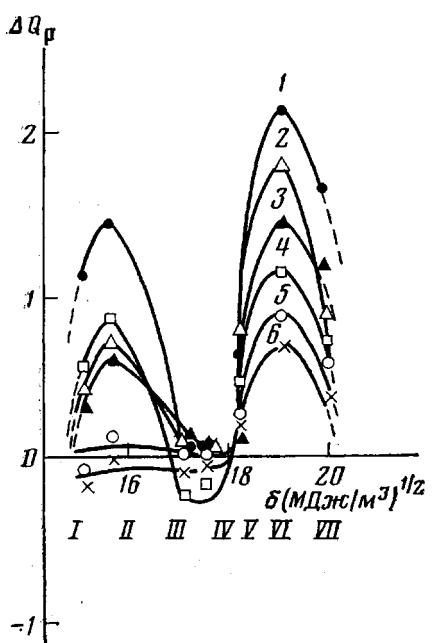


Рис. 1

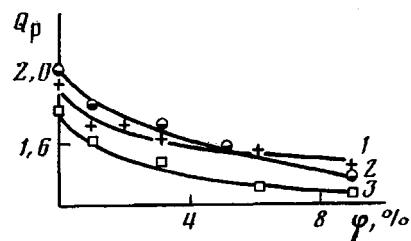


Рис. 2

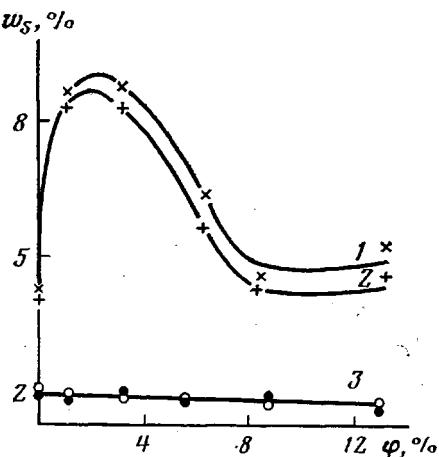


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости равновесного набухания от величины параметра растворимости δ в ряду растворителей для сетчатых ПУ на основе ППГ, ТМП, ТДИ (1–4) и ППГ, ТМП, МДИ (5, 6). Представлены данные для композиций при содержании аэросила 1 (1); 10,5 (3, 6) и 13% (4) и полимеров без наполнителя (2, 5). Использованы следующие растворители: диэтиловый эфир (1), диэтиловый эфир диэтиленгликоля (II), бутилацетат (III), пропилацетат (IV), этилацетат (V), ТГФ (VI), диоксан (VII)

Рис. 2. Зависимости равновесного набухания в толуоле от содержания аэросила для отверженных сетчатых ПУ на основе ППГ-1000, ТДИ, ТМП (1); ППГ-1000, МДИ, ТМП (2) и ППГ-500, ТДИ, ТМП (3)

Рис. 3. Зависимости содержания зольной фракции w_s в сетчатом ПУ на основе ППГ, ТДИ, ТМП (1, 2) и ППГ, МДИ, ТМП (3, 4) от степени наполнения полимера φ , полученные вымыванием ТГФ (1, 4) и в толуоле (2, 3)

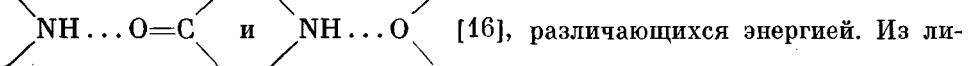
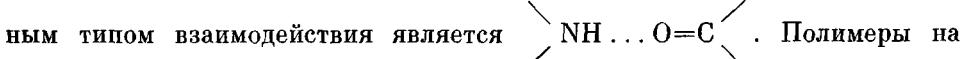
Для выявления роли специфических взаимодействий в ПУ разного строения использовали представления Джи [11], применимость которых к полярным полимерам, и в частности ПУ, показана в работе [12]. Суть этого подхода в том, что и для сшитых полимеров может быть определен параметр растворимости δ по значению максимума экстремальной зависимости Q_p от δ растворителя. Джи использует понятия удельной энергии когезии полимера и растворителя [11], предполагая на основе термодинамического рассмотрения их равенство в максимуме зависимости $Q_p=f(\delta)$. Поскольку величина удельной энергии когезии фактически равна квадрату параметра растворимости, удобней пользоваться значениями последних [12]. Для систематического изучения набухания полярных полимеров использовали растворители одного класса: ряд простых и сложных эфиров с δ от 15 до 20 ($\text{МДж}/\text{м}^3$)^{1/2}. Необходимые величины параметров растворимости растворителей взяты из работ [12–14]. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием. Образцы для набухания представляли собой цилиндры диаметром ~ 1 см, высотой ~ 2 мм. Равновесное набухание определяли по данным 4–5 параллельных опытов, ошибка измерений не превышала 15%.

Оценку предела прочности при разрушении σ и относительного удлинения при разрыве ε проводили с записью кривых напряжение – деформация в режиме деформирования со скоростью 1,5 $\text{мм}/\text{с}$ на образцах толщиной $\sim 0,5$ мм, шириной ~ 2 мм и длиной ~ 3 см. Воспроизводимость разрывных характеристик проверена на сериях из шести–восьми испытаний, разброс данных $<20\%$.

Модуль высокомодульности E_∞ измеряли на аналогичных сериях образцов с помощью частотного релаксометра, описанного в работе [15]. За E_∞ принимали значения действительной части комплексного модуля упругости в области плато высокомодульности, которые для данного ряда полимеров лежат при температурах >373 К. Ошибка в определении величины E_∞ составляет $\sim 10\%$.

Результаты изучения равновесного набухания ПУ представлены на рис. 1. Для выявления роли специфических взаимодействий значения Q_p рассматриваемых полимеров в разных растворителях соотнесены с Q_p каждого из них в толуоле. Такое приведение осуществлено, исходя из того, что набухание затрагивает все виды физических взаимодействий в полимерной системе и степень участия растворителя в этих процессах определяется его сродством к полимеру. Из рис. 2 видно, что набухание образцов полимеров, полученных на основе гликолей разной ММ и разных диизоцианатов, в толуоле характеризуется близкими величинами. Это позволяет считать, что набухание в этом растворителе дает возможность учесть неспецифические меж- и внутримолекулярные взаимодействия (ван-дер-ваальсовы, дисперсионные и другие). Таким образом, на рис. 1 представлены кривые, демонстрирующие роль специфических взаимодействий в процессе набухания в ряду растворителей с разной удельной энергией когезии. Для этого по оси ординат отложена разница между величинами равновесных набуханий в данном растворителе и толуоле ΔQ_p .

Из рис. 1 следует, что зависимости $\Delta Q_p = f(\delta)$ имеют, как и следовало ожидать, экстремальный характер. Однако если для сетчатых ПУ на основе МДИ кривые имеют фактически один максимум, как это наблюдалось и в работе [12], в случае полимеров, полученных с использованием ТДИ, наблюдаются два максимума (рис. 1, кривые 1–4). Известно, что в ПУ имеются акцепторы протонов по крайней мере двух типов – атом кислорода гликолевого фрагмента и атом кислорода уретановой группы, что определяет вероятность образования водородных связей двух типов:

 и  [16], различающихся энергией. Из литературы также известно [6, 7], что в ПУ на основе диизоцианатов симметричного строения, в частности МДИ, осуществляется преимущественно самоассоциация жестких фрагментов макромолекулярных цепей и имеет выраженный характер явление сегрегации. В результате этого основным типом взаимодействия является .

Полимеры на основе ТДИ характеризуются произвольным распределением в объеме уретановых групп, вследствие чего равновероятно существование водородных связей обоих типов. Такой характер распределения водородных связей, по-видимому, сохраняется и в сетчатых ПУ, получаемых на основе МДИ и ТДИ, поскольку протяженность областей микронеоднородности в системе с симметричным диизоцианатом в ~5 раз больше [5].

Таким образом, данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что подход, предложенный Джи, позволяет методом набухания разделить вклад в структуру сетчатых ПУ разных по энергии водородных связей. Следовательно, первый максимум (рис. 1) может быть отнесен к водородным связям групп NH с атомами кислорода в цепи гликоля. Второй максимум характеризует разрушение обоих типов связей или преимущественно связей между уретановыми фрагментами соответственно для ПУ, полученных с участием ТДИ или МДИ: при набухании в смеси ТГФ

Характеристика структуры и свойств наполненных аэросилом сетчатых полиуретанов

$\Phi_{вес. \%}$	σ, MPa	$\varepsilon, \%$	E_∞, MPa	$(V/V)_0, kmol/m^3$	$\rho, kg/m^3$	$\Phi_{вес. \%}$	σ, MPa	$\varepsilon, \%$	E_∞, MPa	$(V/V)_0, kmol/m^3$	$\rho, kg/m^3$
Система с ТДИ						Система с МДИ					
0,0	1,5	170	4,0	4,3	1,20	0,0	2,9	140	3,8	4,0	1,12
1,0	1,7	130	2,0	2,2	1,12	1,0	3,4	160	4,0	4,3	1,13
6,5	4,0	150	1,7	1,8	1,10	6,5	8,9	210	8,2	8,8	1,16
10,5	5,8	200	4,6	4,7	1,15	10,5	14,8	230	9,1	9,7	1,21
13,0	5,6	320	4,1	4,4	1,18						

и диэтилового эфира диэтиленгликоля величина Q_p такая же, как и в одном ТГФ.

Для дальнейшего обсуждения данных рис. 1 необходимо знать величины эффективных плотностей сшивки (v/V), рассматриваемых наполненных и ненаполненных сетчатых ПУ. Эта характеристика может быть найдена из величин E_∞ , которые являются мерой связанности сетки, что доказано сопоставлением модулей высокомодульности, рассчитанных на основе модельных представлений о строении сетчатой структуры и найденных экспериментально [17]. Эти представления применимы и к ПУ, так как для модельных ПУ-систем получены данные о том, что физические узлы не дают вклада в упругость полимера [18]. Данные расчета E_∞ и (v/V)₀ представлены в таблице. Видно, что величины E_∞ и эффективной плотности сшивки для системы на основе ТДИ меняются немонотонно: в области небольших концентраций аэросила происходит их существенное уменьшение (до 6,5 вес. %). При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя E_∞ и (v/V)₀ постепенно достигают исходных величин, т. е. характеристик ненаполненной системы. ПУ на основе МДИ при увеличении степени наполнения характеризуются постепенным возрастанием E_∞ и эффективной плотности сшивки. Следует отметить, что (v/V)₀ достигает величины, задаваемой взятым соотношением реагентов, в частности концентрацией сивающего агента. Эти данные хорошо согласуются с результатами золь-гель-анализа ПУ на основе обоих диизоцианатов (рис. 3). Как следует из рис. 3, в сетчатых ПУ, полученных с участием ТДИ, по мере роста степени наполнения аэросилом, наблюдается изменение количества вымываемых веществ, причем эта зависимость имеет максимум в области наполнений 1–3%. В случае же ПУ на основе МДИ количество золь-фракции практически не зависит от степени наполнения. Для полимеров на основе МДИ также обнаружено, что по мере наполнения происходит некоторое ограничение равновесного набухания в области максимума (рис. 1, кривые 5, 6).

В случае ПУ, полученных отверждением реакционных смесей, содержащих ТДИ, при введении возрастающих количеств аэросила наблюдается сложный характер изменения Q_p (рис. 1, кривые 1–4). Как видно, 1%-ное наполнение приводит, как и следовало ожидать (таблица), к существенному увеличению набухания в области обоих максимумов (рис. 1, кривая 1), по сравнению с ненаполненным ПУ (рис. 1, кривая 2). При наполнениях, равных 10,5 и 13%, величины эффективной плотности сшивки ПУ близки между собой (таблица), и для этих полимеров наблюдается фактически одинаковое равновесное набухание в области первого максимума (рис. 1, кривые 3, 4). Что касается интенсивности второго максимума, то по мере увеличения степени наполнения φ (рис. 1, кривые 1, 3, 4) она становится меньше, что свидетельствует об уменьшении количества водородных связей, возникающих вследствие взаимодействий типа уретан – уретан. Если связывать возможность начала гелеобразования в отверждаемых ПУ реакционных смесях со способностью этих систем к микрорасслоению [6, 7], то к наблюдаемому в сетчатых напол-

ненных ПУ уменьшению количества водородных связей типа $\text{NH} \dots$

$\dots \text{O}=\text{C}$  должно приводить уменьшение вклада явления сегрегации в структуру связующего на стадии отверждения.

Таким образом, благодаря разделению вклада в структуру сетчатых ПУ специфических связей разного типа, стало возможным оценить изменение характера распределения водородных связей под влиянием различных концентраций аэросила в полимере на основе ТДИ и убедиться в отсутствии такого влияния в случае полимеров на основе МДИ. Изложенное выше позволяет предположить, что наблюдавшиеся в ходе отверждения ПУ реакционных смесей области неоднородности, являющиеся микрогелевыми образованиями [5, 8], возникли на основе самоассоциа-

тов. В связи с этим при формировании сетчатых ПУ на основе одних и тех же гликолей и разветвляющих агентов, но разных диизоцианатов, или в присутствии наполнителя процесс гелеобразования начинается при разных степенях завершенности реакции [4].

При исследовании разрывных характеристик наполненных аэросилом образцов было обнаружено, что при введении наполнителя в систему на основе МДИ происходит существенное упрочнение ПУ (таблица). При этом по мере роста степени наполнения соответственно возрастает плотность полимера (таблица). Как видно из таблицы, при $\varphi=10,5\%$ предел прочности σ полимера возрастает в ~5 раз и незначительно увеличивается относительное удлинение при разрыве ε . При деформации всех наполненных образцов на основе этого диизоцианата перед разрывом наблюдали их заметное помутнение. Одной из наиболее вероятных причин этого явления может быть отрыв полимера от поверхности наполнителя.

В системах на основе ТДИ эффект введения аэросила как усиливающей добавки проявляется иначе (таблица). В присутствии возрастающих количеств аэросила происходит немонотонное изменение относительного удлинения при постепенном росте прочности. Так, при $\varphi=10,5\%$ разрушающее напряжение возрастает в ~4 раза и происходит небольшое увеличение обратимой деформации образца по сравнению с ненаполненным полимером. При $\varphi=13\%$ предел прочности остается неизменным, а ε возрастает до 320% (таблица). Необычный характер взаимного изменения разрывных характеристик можно связать с уменьшением количества водородных связей между уретановыми фрагментами макроцепей (рис. 1), что приводит к снижению жесткости связующего и увеличению его способности к обратимой деформации.

Таким образом, в присутствии аэросила особенно эффективно происходит упрочнение полимера на основе МДИ. Это определяется как увеличением по мере наполнения эффективной плотности шпивки, так и существованием физических связей между макромолекулами полимера и поверхностью аэросила. В сетчатых ПУ, полученных с участием ТДИ, σ и ε также растут по мере увеличения степени наполнения. На фоне увеличения дефектности структуры сетки связующего или сохранении плотности сетки такой же, как в ненаполненном полимере, это свидетельствует о вкладе в прочность сетчатых наполненных ПУ структур с участием частиц наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физикохимия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.
2. Липатов Ю. С., Горичко В. В., Сергеева Л. М. // Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 21. Киев, 1977. С. 79.
3. Головко Л. И., Сметанкина Н. П., Мисюк К. Г., Дрожжин М. Н. // Композиционные материалы. Вып. 1. Киев, 1979. С. 29.
4. Шейнина Л. С., Липатова Т. Э., Владимирова Л. Ю., Венгеровская Ш. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 539.
5. Шейнина Л. С., Липатова Т. Э., Венгеровская Ш. Г., Несторов А. Е., Лебедев Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1358.
6. Seefreid C. G., Koleske J. V., Critchfield F. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 12. P. 3185.
7. Paik S. Ch. S., Scheider N. S. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 11. P. 68.
8. Липатова Т. Э., Зубко С. А. // Докл. АН ССРР. 1969. Т. 184. № 4. С. 877.
9. Липатова Т. Э., Шейнина Л. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 44.
10. Zarczynski A. // Polimery. 1968. V. 13. № 2. P. 156.
11. Джи Д. // Химия больших молекул. М., 1948. С. 137.
12. Mangray D. // Makromolek. Chem. 1963. B. 65. № 1. S. 29.
13. Ольхов Ю. А., Батурин С. М., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1307.
14. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Д., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
15. Россовицкий В. Ф., Шифрин В. В. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 85.
16. Yokoyama T. // Advances in Urethane Science and Technology. Westport, 1978.

17. Тополкараев В. А., Кнунянц М. И., Берлин А.Л. А.Л., Зеленецкий А. Л., Прут Э. В. //
Механика композит. материалов. 1981. № 2. С. 185.
18. Sung P.-H., Mark J. E. // Polymer Preprints. 1981. V. 22. № 1. P. 233.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26.VIII.1985

**FEATURES OF AEROSIL EFFECT ON STRUCTURE AND PROPERTIES
OF FILLED NETWORK POLYURETHANES**

Lipatova T. E., Sheinina L. S., Vladimirova L. Yu., Maslak Yu. V.

S u m m a r y

The structure and properties of network polyurethanes on the basis of polyoxy-propylene glycol, trimethylol propane and toluylene-2,4- or diphenylmethane-4,4'-diisocyanate cured in the presence of various amounts of aerosil have been studied. The possibility of evaluation of contribution of specific bonds of two types into the network structure of filled polyurethanes is shown. The aerosil effect on the formation of network structure is different for polymers obtained from diisocyanates of symmetric and nonsymmetric structure, and as a result the values of the effective density of crosslinking of polyurethanes are different.