

УДК 541.64:539.2:536.6

© 1991 г. В. А. Виленский, Л. И. Костюк, В. И. Штомпель,  
Ю. Н. Липатников, Е. В. Лебедев, М. И. Шандрук,  
Ю. Ю. Керча

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ γ-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

В развитии исследований по изучению процессов структурообразования в ПУ, синтезированных в присутствии дисперсных наполнителей, приводятся результаты влияния ПАВ на надмолекулярную структуру и теплофизические свойства полимерных композиций. Достижение 10 мас. долей наполнителя в составе полимерной композиции вызывает скачкообразное разрушение физической сетки, узлами которой являются жесткие домены. Использование ПАВ позволяет повысить долю наполнителя в композиции до 20% без заметного ухудшения степени сегрегации полимерной матрицы.

Ранее [1], при исследовании наполненных ПУ-композиций, содержащих ПАВ N-моно(2-полиэтиленгликоль)амид, было показано, что введением ПАВ можно повысить сродство между полимером и поверхностью минерального наполнителя. По результатам исследования был сделан вывод, что использование ПАВ при введении наполнителя (аэросил А-300) в реакционную массу интермономеров позволяет регулировать теплофизические и вязкоупругие свойства сегментированных полиуретанов.

Однако при высоких степенях наполнения реакционной массы аэросилом с большой удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г имеет место самоассоциация последнего, что не позволяет получить однородную с высокой степенью диспергирования наполнителя систему. Для развития исследований, начатых в работе [1], по изучению процессов структурообразования ПУ, синтезированных в присутствии наполнителя, использовали пылевидный кварц, который лишен присущих аэросилу недостатков. Частички пылевидного кварца содержат на поверхности связанные гидроксильные группы [2], что подтверждается наличием в ИК-спектрах размытого максимума поглощения в области частот валентных колебаний 3400—3500 см<sup>-1</sup>. Поэтому полагали, что введение наполнителя в реакционную массу приведет к тому, что процессы структурообразования в полимерных композициях будут включать химическое взаимодействие ОН-групп частиц кварца с изоцианатными группами (NCC) макромолекулярной цепи. Это будет способствовать образованию полимерных композиций, где роль жесткого каркаса играют частицы наполнителя с жесткими доменами (рис. 1). Для улучшения совмещения частиц кварца с полимерной матрицей в реакционную смесь вводили ПАВ (γ-аминопропилтриэтоксисилан), который имел определенное химическое сродство как к кварцу, так и к полимерной (реакционноспособной) матрице. Исследования проводили по трем взаимосвязанным направлениям.

1. Изучение структуры и свойств ПУ, синтезированного в присутствии кварца, содержание которого в реакционной массе изменяли от 0 до 20 мас.%. В обозначении образцов это отражено следующим образом: СПУ-10 — сегментированный ПУ, содержащий 10 мас.% кварца; СПУ-20 — 20 мас.% кварца.

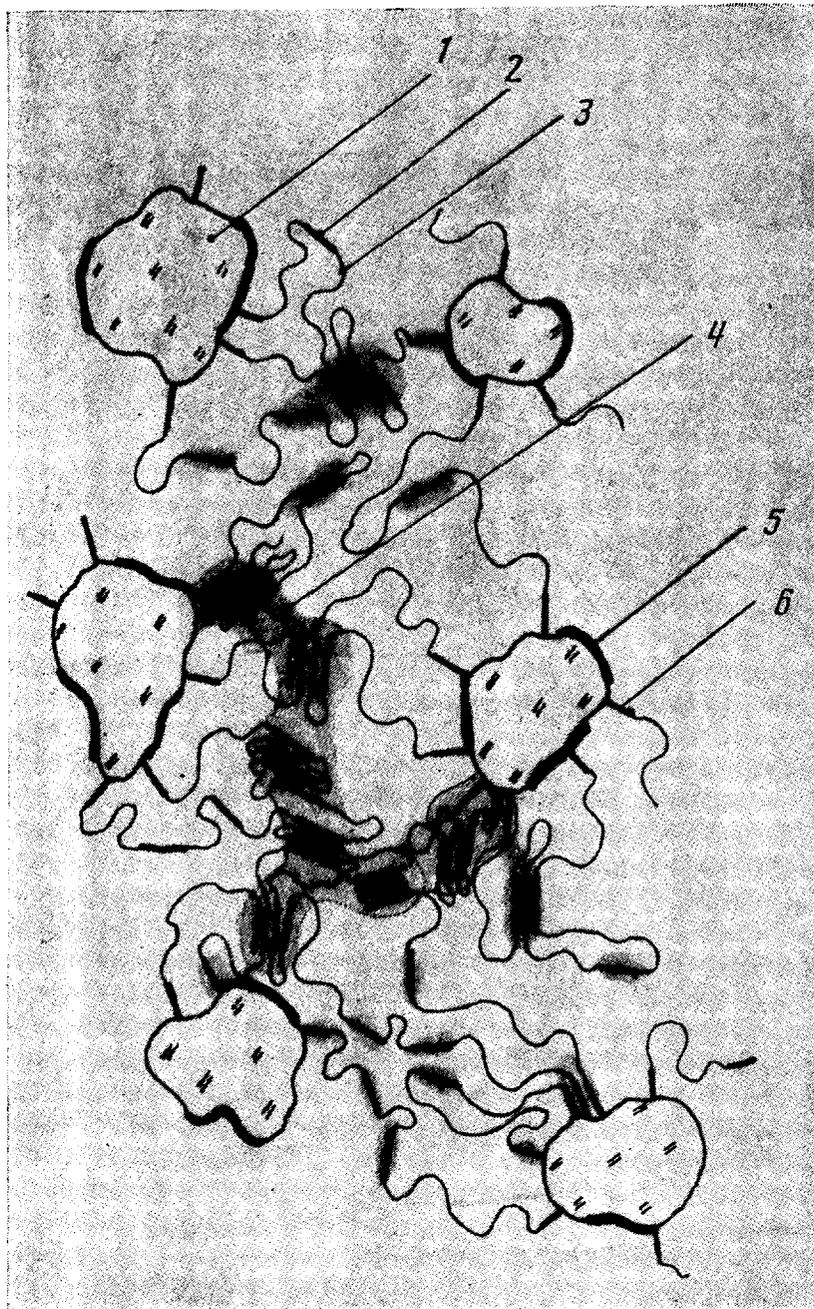


Рис. 1. Модель структуры полимерной композиции: 1 – частицы минерального наполнителя; 2 – жесткие сегменты; 3 – проходные молекулы глбкой фазы; 4 – упорядоченные микроассоциаты жестких блоков (жесткие домены); 5 – модифицированные участки наполнителя; 6 – привитые на поверхность кварца жесткие сегменты

2. Изучение структуры и свойств полимерных композиций СПУ-10, в которых последовательно изменяли содержание ПАВ от 0 до 3 мас. долей, что в обозначении полимерных композиций соответственно отразилось следующим образом: СПУ-10-0; СПУ-10-0,25; СПУ-10-0,5; СПУ-10-1; СПУ-10-2; СПУ-10-3.

3. Исследование полимерных композиций, содержащих оптимальное количество ПАВ, найденное из исследований по второму направлению, в которых последовательно изменяли содержание кварца от 0 до 20 мас. %.

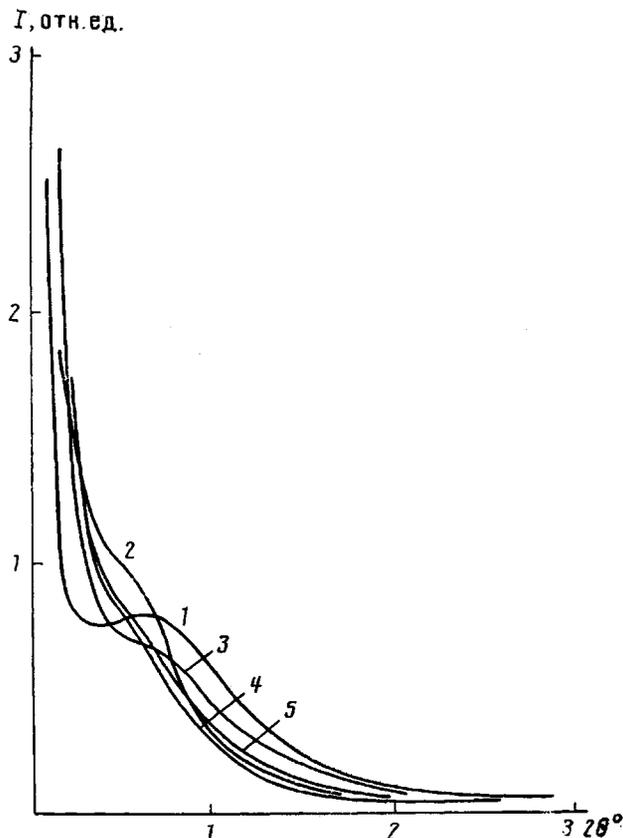


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы полиуретановых композиций СПУ-0 (1), СПУ-5 (2), СПУ-10 (3), СПУ-15 (4) и СПУ-20 (5)

Объектом исследования служил ПУ, синтезированный на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ), полиокситетраметилэтиленгликоля ( $M=10^3$ ) и 1,4-бутандиола в качестве удлинителя макроцепи в молярном соотношении 2 : 1 : 1. На первой стадии получали изоцианатный компонент взаимодействием диизоцианата и части полиэфира. На второй стадии изоцианатный компонент вводили при интенсивном перемешивании в полиэфирную составляющую при комнатной температуре. Полиэфирная составляющая представляет собой смесь наполнителя, оставшегося полиэфира и удлинителя макроцепи. В качестве наполнителя использовали пылевидный кварц с частицами диаметром 1–2 мкм, который перед употреблением в реакцию сушили в вакуумном сушильном шкафу при  $150^\circ$  в течение 2,5–3 ч.  $\gamma$ -Аминопропилтриэтоксисилан перегоняли в вакууме. Исследовали наполненные ПУ с содержанием кварца 5 (СПУ-5), 10 (СПУ-10), 15 (СПУ-15) и 20% (СПУ-20), а также ПУ, наполненные кварцем, но модифицированным ПАВ. Образцами сравнения были ненаполненный СПУ и модифицированный (0,5%) ПАВ (СПУ-0,5). Кварц и ПАВ диспергировали в полиэфирной составляющей механической мешалкой (2000 об/мин) в течение 1–1,5 ч.

Относительная вязкость 0,5%-ного раствора ненаполненного ПУ в ДМФА при  $25^\circ$  составляла 0,63. Методы исследования – ДСК, рентгенография под малыми углами рассеяния. Метод гидростатического взвешивания использовали для определения плотности образцов ПУ и композиций на его основе.

Изучали образцы в виде пленок, отпрессованные при  $160^\circ$  и выдержанные в течение полугода при комнатной температуре.

На рис. 2 приведены малоугловые дифрактограммы полимерных композиций, содержащих различное количество пылевидного кварца. Видно, что исходный ПУ на основе простого олигоэфира (ОТМГ-1000) обладает хорошо выраженной гетерогенной структурой, большой период  $L$  жестких доменов которой составляет 143 Å. Различные уровни наполнения СПУ оказывают неоднозначное влияние на гетерогенность структуры полимерной композиции. Из сравнения кривых 1 и 2 (СПУ-0 и СПУ-5) следует, что произошло смещение дифракционного максимума, профиля спада кривой рассеяния в малоугловую область, размывание минимума в области углов  $2\theta \approx 15-25'$  и, напротив, возрастает интенсивность рассеяния рент-

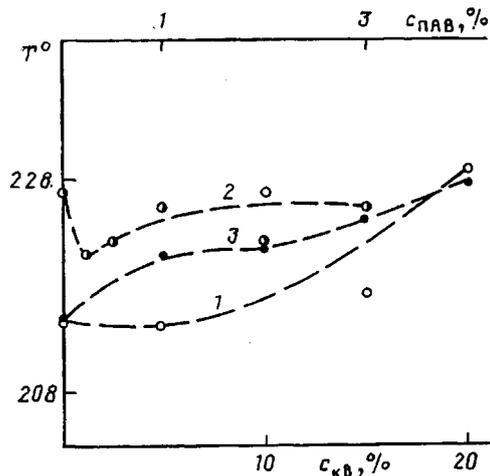


Рис. 3. Зависимости температуры стеклования ПУ-композиций от содержания кварца  $c_{кв}$  без ПАВ (1) и с  $c_{ПАВ} = \text{const}$  (2), а также от содержания ПАВ  $c_{ПАВ}$  при  $c_{кв} = \text{const}$  (3)

геновских лучей в области  $2\theta \approx 20-42'$ . Все эти изменения соответствуют усилению плотности упаковки элементов рассеяния и увеличению их размера в результате ассоциации жестких блоков с жесткими доменами. Следовательно, количество наполнителя в 5 мас. долей усиливает микрофазовое разделение полнуретана, что согласуется с литературными данными [3]. В соответствии с полученными ранее результатами [4, 5] в свою очередь уровни наполнения ПУ в  $\geq 10$  мас. долей приводят к последовательному разрушению физической сетки, образованной жесткими доменами, в результате чего в полимере поступательно понижается собственная гетерогенность. На рис. 2 это проявляется ослаблением интенсивности рассеяния и образованием размытого интерференционного максимума на дифракционной кривой, т. е. полимер становится прозрачным для рентгеновских лучей в области углов  $2\theta \approx 15-75'$ . Такие изменения структуры СПУ отражаются и на теплофизических характеристиках полимерных композиций.

Из рис. 3 неоднозначность влияния различной концентрации активного наполнителя на процессы сегрегации гибких блоков проявляется в немономонном изменении  $T_g$  гибкой матрицы [3] СПУ. Усиление сегрегации гибких блоков происходит при введении в реакцию массу 5% кварца. Увеличение концентрации наполнителя приводит к повышению вязкости реакционной массы, что не способствует реакции взаимодействия ДФМДИ с наполнителем, но усиливается реакция взаимодействия ДФМДИ с олигоэфиром. Неустойчивостью реакции полиприсоединения мы объясняем отсутствие закономерности в изменении  $T_g$  полимерной композиции на данном рисунке.

Для понижения различной природы компонентов системы полимер — наполнитель вводили ПАВ. Это вещество благодаря наличию в его структуре  $\text{NH}_2$ -группы обладает высокой реакционной способностью к изоцианатам [6], а наличие силанольных группировок будет обеспечивать определенное сродство к кварцу. Такое строение ПАВ предполагает необходимость исследования концентрационной зависимости влияния ПАВ на формирование сегрегированной структуры СПУ с участием наполнителя. Выбор полимерной композиции СПУ-10 обусловлен тем, что данное количество наполнителя еще не полностью подавляет эластические свойства, характерные для сегментированного ПУ. Такое переходное состояние структуры СПУ-10 и предопределило его выбор для исследования концентрационного влияния ПАВ на модификацию полимерной композиции.

Из рис. 4 видно, что 0,5% ПАВ оказывают влияние на изменение структуры СПУ, подобное 10% наполнителя. Сравнение профиля спада интенсивности рассеяния СПУ-10 (рис. 2) и СПУ-0-0,5 (рис. 4) позволяет

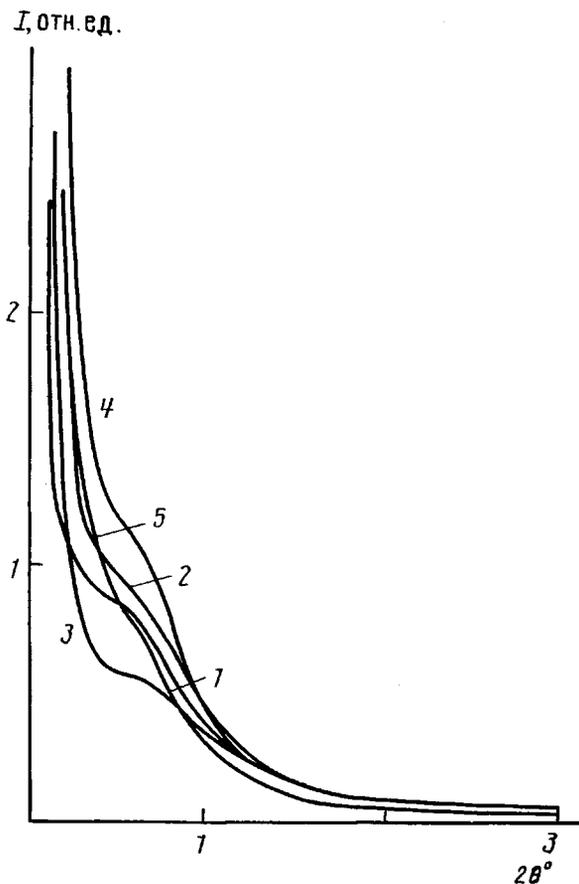


Рис. 4. Влияние состава полимерной композиции на форму дифракционной кривой для СПУ-0-0,5 (1); СПУ-10-0,5 (2); СПУ-10-3 (3) и СПУ-20-0,5 (4)

утверждать, что произошло не только сужение дисперсии размеров жестких доменов, но и сужение переходных областей от жестких доменов к гибкой матрице, о чем можно судить по более крутому спаду интенсивности на «хвосте» кривой. Такой результат влияния ПАВ, следует полагать, обусловлен появлением в структуре СПУ элементов, образованных ассоциацией молекулярных фрагментов, формирование которых происходит в первую очередь вследствие того, что реакционная способность  $\text{NH}_2$ -групп к изоцианатным группам на два порядка выше  $\text{OH}$ -групп. Поскольку ПАВ в композиции реагирует как однофункциональное вещество, формируемые фрагменты и их ассоциаты следует рассматривать в качестве внутреннего активного наполнителя СПУ. Такое определение основано на том, что молекулярные фрагменты, строение которых показано выше, образованные ПАВ, могут образовывать регулярную сетку межмолекулярных водородных связей, т. е. способны к самоассоциации в жесткие домены, а наличие негидролизированных оксигильных радикалов при атоме кремния предполагает по крайней мере появление адгезионных взаимодействий таковых с поверхностью частиц кварца.

Рассмотрим, как отразились такие особенности строения внутреннего наполнителя при его взаимодействии с полимером и кварцем на свойствах полимерной композиции. На рис. 4 приведены некоторые малоугловые дифрактограммы полимерных композиций, которые позволяют заключить, что изменение концентрации внутреннего наполнителя неоднозначно отражается на структуре полимерных композиций. Это выражается в том, что плотность упаковки жестких доменов достигает наибольших значений

в полимерных композициях, содержащих 0,25 и 3% ПАВ. Проведенные в этой связи калориметрические исследования подтвердили, что полимерные композиции СПУ-10-0,25 и СПУ-10-3 по своим теплофизическим характеристикам действительно отличаются от других полимеров.

Как видно из рис. 3, СПУ-10-0,25 характеризуется наиболее низкой температурой стеклования и малой величиной  $\Delta C_p = 0,40$  Дж/г·К при  $T_c$ , что свидетельствует о большой глубине микрофазового разделения блоков СПУ.

Теплофизические характеристики СПУ-10-3 свидетельствуют, напротив, о совмещении фаз различной природы, причиной которого, как мы считаем, является возрастание концентрации низкомолекулярных фрагментов внутреннего наполнителя. Этот результат показал, что использование выбранного ПАВ не позволит выйти на его оптимальное содержание в полимерной композиции, поскольку реакция амина с ДФМДИ всегда преимущественна, и это, следовательно, приводит к появлению в структуре СПУ низкомолекулярных фрагментов и соответственно к понижению его ММ. Калориметрические и рентгенографические данные показывают, что полимерная композиция СПУ-10-0,5 обладает характеристиками, которые занимают промежуточное положение между образцами СПУ-10-0,25 и СПУ-10-1 и, следовательно, ее свойства можно изменять в нужном направлении. Это обстоятельство предопределило исследование концентрационной зависимости свойств композиций, различающихся по содержанию наполнителя, поверхность которого обработана 0,5% ПАВ. Последовательность в нарастании интенсивности рассеяния рентгеновских лучей образцами полимерных композиций подтверждает правильность метода отбора образцов для дальнейшей модификации. Из рис. 4 можно заключить, что в композициях СПУ-10-0,5 и СПУ-20-0,5 последовательно усиливается плотность упаковки жестких доменов при одновременном усилении связанности гибких сегментов олигоэфирной матрицы. Это следует из изменения  $T_c$  как функции наполнителя в полимерной композиции (рис. 3).

Ранее в работе [7] была предложена формула для расчета степени сегрегации сегментированных полиуретанов

$$\alpha_{\text{сег}} = \frac{\Delta C_{p_{г.б}}}{\Delta C_{p_{\text{оэф}}} \varphi_{г.б}} \frac{(1 - \delta T) K_{уп}}{T_{c_{\text{оэф}}}},$$

где  $\Delta C_{p_{г.б}}$  — скачок теплоемкости при стекловании гибких блоков;  $\Delta C_{p_{\text{оэф}}}$  — скачок теплоемкости при расстекловывании олигоэфира, образующего гибкий блок;  $\varphi_{г.б}$  — весовая доля олигоэфирных сегментов в ПУ;  $T_{c_{г.б}}$  — температура стеклования гибких блоков ПУ;  $T_{c_{\text{оэф}}}$  — температура стеклования олигоэфира;  $\delta T = T_{c_{г.б}} - T_{c_{\text{оэф}}}$ ;  $K_{уп}$  — коэффициент плотности упаковки данного полимера, способ расчета которого приведен в работе [8].

Результаты расчетов представлены на рис. 5, где показаны кинетические кривые изменения  $\alpha_{\text{сег}}$  полимерных композиций для трех исследованных зависимостей. Эти данные подтверждают найденную ранее закономерность [4, 5], согласно которой после 10% наполнения сегментированного ПУ начинает разрушаться физическая сетка связей, узлами которой являются жесткие домены. Появление в гетерофазной системе ПАВ, способного не только понижать различие в природе компонентов, образующих систему, но и вступать в химические взаимодействия с полимерной матрицей, приводит к симбатному росту  $\alpha_{\text{сег}}$  с повышением содержания ПАВ в системе. Различие в реакционной способности  $\text{NH}_2$ -групп ПАВ в сравнении с  $\text{OH}$ -группами олигоэфира подтверждается различием в экспоненциальном росте степени сегрегации системы и линейном росте содержания ПАВ в композиции.

Рисунок 5 показывает, что выбор, согласно принятой методике, оптимального количества ПАВ, позволил получить полимерную композицию, степень сегрегации которой остается постоянной в широком интервале изменения минерального наполнителя. Важность этого результата опреде-

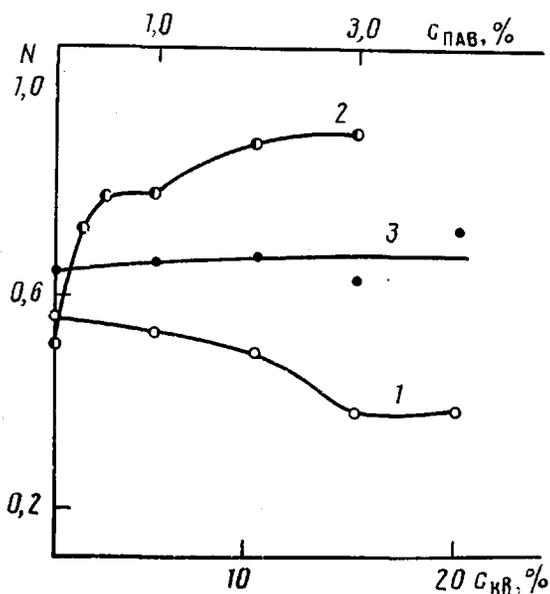


Рис. 5. Зависимости степени сегрегации  $N$  полимерной композиции от содержания чистого кварца (1) и 0,5% ПАВ (2), а также от содержания ПАВ при содержании 10% кварца (3)

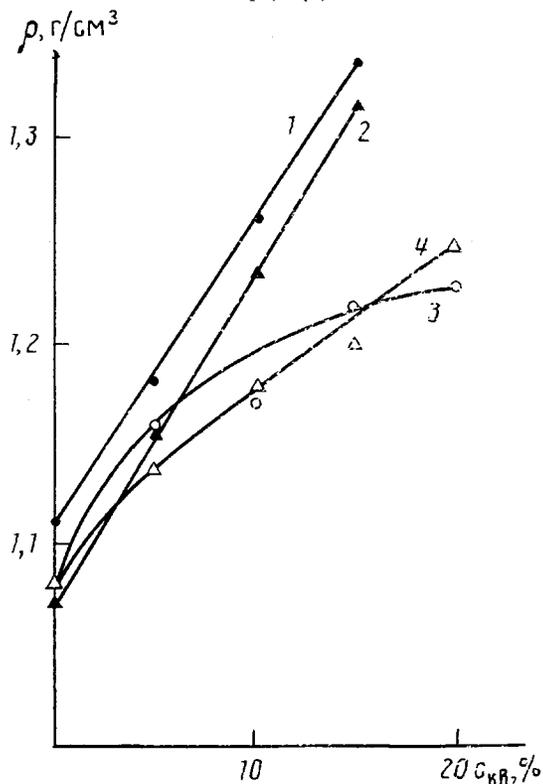


Рис. 6. Расчетная (1, 2) и реальная (3, 4) плотности полимерных композиций. Пояснения в тексте

ляется тем, что переход от полимера к высоконаполненной полимерной композиции не сопровождается скачком гетерогенности структуры и, следовательно, открывается возможность монотонного изменения (сохранения) свойства полимерной композиции, адекватного ненаполненному полимеру.

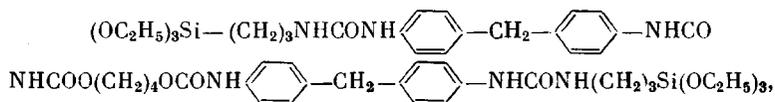
В заключение необходимо остановиться на результате, полученном при определении плотности полимерных композиций и подтверждающем вы-

сказанное выше предположение о возможности прививки диизоцианата на частицы кварца. На рис. 6 приведено семейство кривых, характеризующее изменение плотности полимерных композиций СПУ + кварц; СПУ + кварц + ПАВ и их аналогов, рассчитанных по аддитивной схеме, т. е.

$$\rho_{ад} = w_1 \rho_{пол} + (1 - w_1) \rho_{кв}$$

Сравнение аддитивных зависимостей плотностей с таковыми для реальных полимерных композиций подтверждает высказанную мысль, что наполнение до 5 мас. % заметно не изменяет структуру (плотность) полимера. Этот вывод еще в большей степени правомерен для композиций, содержащих ПАВ. Последующие уровни наполнения, как следует из сравнения кривых 1, 3 и 2, 4, приводят к тому, что реальные полимерные композиции не остаются механическими смесями полимер + кварц. Различие в нелинейности изменения плотности (кривая 3) в интервале 0—5 и 5—20% можно объяснить тем, что при малых концентрациях наполнитель, встраиваясь в макромолекулярную цепь СПУ, увеличивает межмолекулярные расстояния. По мере увеличения содержания наполнителя в системе его разрыхляющая способность понижается вследствие выталкивания части макромолекул в межфазное пространство. Близкий к линейному характер изменения плотности композиций, содержащих ПАВ (кривая 4), подтверждает это предположение, поскольку появление в межфазной области промежуточного компонента, отличающегося по природе и размерам, способствует совмещению компонентов (фаз) различной природы.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что метод последовательного анализа влияния состава на структуру и свойства полимерных композиций позволяет оптимизировать процесс отбора и последующей направленной модификации таковых. Наличие на поверхности пылевидного кварца связанных гидроксильных групп дает возможность прививать на его поверхность жесткую составляющую полиуретана и тем самым создавать в структуре полимерной композиции жесткий каркас, состоящий из физической сетки жестких доменов и частиц кварца. Оптимальное содержание  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана в качестве ПАВ приходится на 0,5%. Это выражается в том, что степень сегрегации полимерной композиции остается практически постоянной в интервале наполнения 0—20 мас. %. Появление избытка ПАВ приводит к формированию жестких сегментов структуры



что вызывает понижение  $M_n$  СПУ и в соответствии с данными работы [9] увеличивает несовместимость компонентов, что подтверждается ростом степени сегрегации с увеличением в композиции доли ПАВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Е. В., Виленский В. А., Шандрук М. И., Костюк Л. И., Керча Ю. Ю. // Композиционные полимерные материалы. 1987. Вып. 34. С. 55.
2. Кац Г. С., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М., 1981. С. 173.
3. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 221 с.
4. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатников Ю. Н. // Композиционные полимерные материалы. 1987. Вып. 35. С. 24.
5. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Гончарова Л. Б. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 4. С. 424.
6. Саундерс Д. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М., 1968. 470 с.
7. Виленский В. А., Штомпель В. И., Керча Ю. Ю., Сухорукова С. А., Левченко Н. И. // Композиционные полимерные материалы. 1990. Вып. 41. С. 26.
8. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
9. Helfand E., Togami I. // J. Polymer Sci. B. 1971. V. 9. N 10. P. 741.

V. A. Vilenskii, L. I. Kostyuk, V. I. Shtompel', Yu. N. Lipatnikov, Ye. V. Lebedev,  
M. I. Shandruk, Yu. Yu. Kercha

INFLUENCE OF THE CONCENTRATION  
OF  $\gamma$ -AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE ON THE STRUCTURE  
AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES  
OF FILLED POLYURETHANES

S u m m a r y

Influence of surfactants on the supermolecular structure and thermophysical properties of polyurethane compositions has been studied. Introducing of 10 mas % of a filler is shown to result in the jump-like fracture of the physical network with rigid domains as lattice sites. Usage of surfactants permits to increase the filler fraction in a composition up to 20% without essential worsening of the degree of segregation of a polymer matrix.