

Модель формирования трехмерных полиуретановых пленок под действием наноалмазов

© Н.В. Сиротинкин, А.П. Возняковский, А.Н. Ершова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
198013 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: polymer@post.vnt.ru

Изучены возможности повышения сопротивления деформации трехмерных полиуретановых пленок под действием наноалмазов (НА) детонационного синтеза. Физико-механические характеристики пенополиуретанов значительно изменяются при модификации тысячными долями массовых процентов НА. Предложены модели упрочнения полиуретановых пленок.

1. Введение

Пенополиуретан (ППК) является одним из наиболее широко применяемых в различных областях промышленности полимерных материалов и обладает рядом уникальных эксплуатационных свойств. Однако жесткие критерии современных технологий требуют изменения физико-механических характеристик ППУ, в частности повышения сопротивления деформации. Изменение свойств полиуретана посредством химической модификации хорошо изучено, однако представляется интересной модификация свойств без существенного изменения химического состава материала. Этого можно достичь с помощью нанотехнологии.

За последние годы было получено множество ультрадисперсных и наноразмерных систем [1–3]: порошков металлов, керамик и т.д. Под нанодисперсными мы понимаем вещества, которые содержат свыше 20% частиц с размером менее 10 nm. Углеродсодержащие наноматериалы обладают особым фазовым составом, что в сочетании со специфическим строением моночастиц и кластерных агрегатов предполагает реализацию значительного модифицирующего эффекта при сверхмалых степенях наполнения полимера. Среди веществ в нанодисперсном состоянии были выбраны наноалмазы (НА) детонационного синтеза.

Налаженное промышленное производство НА методом детонационного синтеза позволяет получать образцы с постоянным химическим составом и стабильной кристаллической структурой наночастиц. Эти обстоятельства делают исследование ультрадисперсных продуктов детонационного синтеза практически важным.

Целью нашего исследования является изучение влияния НА детонационного синтеза на свойства трехмерных полиуретановых пленок.

2. Эксперимент

В работе использовались НА четырех различных модификаций: а) НА с размером частиц 170–200 nm; б) аминированные НА (НА-А) с размером частиц 20 nm; в) силилированные НА (НА-С) с размером частиц

20 nm; д) технический алмазный углерод (ТАУ) с содержанием алмазной аллотропии 50%.

НА и ТАУ были получены из СКТБ „Технолог“ (Санкт-Петербург), НА-А и НА-С — из ФГУП „Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева“ (Санкт-Петербург).

Полимерная матрица (ППУ) получалась реакцией поликонденсации полиола и изоционата в открытой емкости объемом 0.05 m³. Кажущаяся плотность и сопротивление деформации ППУ определялись с помощью стандартных методик. Для равномерного распределения модификаторов в полимерной матрице их введение осуществляли диспергированием в полиоле.

3. Результаты и обсуждение

При введении НА с диаметром частиц 100–120 nm в количестве 0.1 wt.% абсорбционная способность ППУ возрастает более чем в 2.5 раза, что свидетельствует об увеличении количества открытых пор. Это в свою очередь понижает сопротивление деформации ППУ. При увеличении концентрации НА до 0.25 wt.% сопротивление деформации возрастает до значения исходного ППУ (1.3 МПа), при этом абсорбционная способность увеличивается на треть по сравнению с характерной для исходного ППУ. Соответственно увеличивается доля дефектов поверхности пленки.

НА детонационного синтеза обладают высокой поверхностной активностью [4], что может приводить к агрегации частиц в неполярных средах и, следовательно, к неравномерному распределению пор по объему ППУ. Для подавления нежелательного эффекта агрегации частиц нами использовались процессы аминирования и силилирования НА, снижающие диаметр фракталов от 170 nm (у НА) до 20 nm (у НА-А и НА-С).

Введение НА-А и НА-С повышает на 42% абсорбционную способность ППУ. Данный факт объясняется тем, что частицы получаемого размера не формируют дефектов пленки и не препятствуют образованию замкнутой поверхности во время вспенивания. Сопротивление деформации ППУ при введении 0.05 wt.% НА-А превышает прочность исходного образца при неизменной абсорбционной способности. Увеличение концентрации НА-С до

0.15 wt.% повышает абсорбционную способность ППУ и понижает сопротивление деформации от 1.1 до 0.54 МПа.

Введение более активного модификатора — ТАУ — увеличивает сопротивление деформации ППУ от 1.47 МПа (концентрация ТАУ 0.05 wt.%) до 1.96 МПа (концентрация ТАУ 0.15 wt.%). С повышением концентрации ТАУ наблюдается рост абсорбционной способности по сравнению с характерной для исходного ППУ на 48–70%.

Эффективность использования ТАУ связана с методом его получения. В процессе детонационного синтеза частица НА адсорбирует из внешней среды высокодисперсный углерод. Таким образом, ТАУ можно рассматривать как НА, модифицированный в процессе синтеза. Содержание активной фазы, собственно НА, в ТАУ составляет 50%. Таким образом, при концентрации ТАУ 0.05 wt.% содержание активной фазы в образце ППУ составляет 0.025 wt.%.

Из развитой теории композиционных материалов известно [5], что эффективность комплексного наполнителя может проявлять синергические свойства. В качестве комплексного наполнителя нами использовалась смесь ТАУ со стеклосферами,¹ являющимися неактивным наполнителем [6].

При использовании смеси стеклосфер и ТАУ происходит понижение абсорбционной способности образца до 23% и повышение сопротивления деформации до 1.96 МПа при концентрации ТАУ 0.025 wt.%. Влияние такого низкого содержания модификатора можно описать с помощью теории нанокомпозитов, базирующейся на положении о значительном влиянии частиц наноструктурированного вещества [2,7].

При введении ТАУ в ППУ наблюдается повышение плотности при одновременном понижении абсорбционной способности ППУ, что свидетельствует об уменьшении размера пор.

Пористые системы, в частности ППУ, являются газонаполненными полимерами, разделение фаз происходит на границе полимер-воздух. Появление открытых пор является следствием образования дефектов пленочной поверхности. Возрастание концентрации НА приводит к увеличению количества открытых пор и, как следствие, к повышению дефектности пленки, что понижает сопротивление деформации.

Влияние минимальных количеств модификатора на прочностные характеристики ППУ можно объяснить на основе теории структурной информации, развиваемой в последнее время [8].

Таким образом, показано, что введение ТАУ в ППУ усиливает сопротивление деформации (в отличие от НА, снижающих прочностные характеристики). Наибольший эффект достигается при введении комплексного наполнителя при низких концентрациях ТАУ.

¹ Стекланные микросферы со средним эффективным диаметром 10 мкм были получены из ПСК „Стром“ (Москва).

Список литературы

- [1] В.Ю. Долматов. Сверхтвердые материалы 4, 77 (1998).
- [2] С.С. Иванчев, А.М. Меш, N. Reichelt, С.Я. Хайкин, А. Hesse, С.В. Мякин. Высокомолекуляр. соединения А 44, 6, 996 (2002).
- [3] А.П. Коробко, С.В. Крашенинников, И.В. Левакова, Л.А. Озерина, С.Н. Чвалун. Высокомолекуляр. соединения А 43, 11, 1984 (2001).
- [4] А.А. Скаскевич. Автореф. канд. дис. БГТУ, Минск (2002). 20 с.
- [5] Ю.С. Липатов. Физико-химические основы наполнения полимеров. Химия, М. (1991). 264 с.
- [6] И.В. Масик. Автореф. канд. дис. СПбГТИ (ТУ), СПб (2003). 20 с.
- [7] Д.В. Ершов. Автореф. канд. дис. СГУ, Красноярск (2003). 20 с.
- [8] В.Б. Алесковский. Химия надмолекулярных соединений. СПбГУ, СПб (1996). 270 с.