

И. В. Ковалевская, Т. Р. Сафиуллина, Л. А. Зенитова

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ СИЛИКАГЕЛЕМ ПОЛИУРЕТАНОВ ТИПА СКУ-ПФЛ**

*Ключевые слова:* полиуретан, наполнитель, силикагель, промышленный отход, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия.

*В статье исследовано влияние силикагеля на структуру и свойства полиуретанов типа СКУ-ПФЛ горячего отверждения. Методом ИК-спектроскопии показано, что введение в ПУ силикагеля не сказывается на изменении химической структуры полимера. В результате испытаний комплекса физико-механических установлено сохранение показателей при введении силикагеля вплоть до 10 % масс. С целью выявления термостабилизирующего действия силикагеля проведен анализ ПУ методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.*

*Keywords:* polyurethane, filler, silica gel, industrial waste, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, IR spectroscopy.

*In article influence silica gel on structure and properties of polyurethanes such as SKU-PFL hot curing has been investigated. Method of IR spectroscopy shows that silica gel does not affect changes in the chemical structure of polyurethane. Physical and mechanical testing is saving physical-mechanical indicators with the introduction of silica gel up to 10% of the mass. To identify the thermo stabilizing effect of silica gel analysis of polyurethane by methods differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.*

**Введение**

Использование наполнителей в полимерных композиционных материалах для придания заданного комплекса свойств конечным изделиям является неотъемлемой частью технологии их получения. Однако поведение наполнителя в полимерной матрице зачастую индивидуально и имеет свои особенности. Эти особенности могут проявляться как в технологии введения наполнителя в среду полимера, так и в изменении реологии полимерной массы, что может сказаться на формовании изделий. Также необходимо изучать влияние наполнителя на свойства полученного продукта и устанавливать причины таких изменений.

Известно, что кроме изменений свойств полимерной композиции наполнитель является чаще всего удешевляющим агентом. Однако это свойство присуще только таким наполнителям, которые сами дешевы. Самыми дешевыми модифицирующими агентами могут являться только отходы производства – воспользованные вторичные ресурсы. Таким образом, актуальным представляется изучение совместимости и поведения в полимерной матрице наполнителей, представляющих собой промышленные отходы.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были выбраны литьевые полиуретаны (ПУ), полученные на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100, (ТУ 38.103-137-78) и отверждающего агента 4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилина) (МОКА) (ТУ 6-14-9-80). В качестве наполнителя использовался отработанный осушитель воздушно-газовых смесей – силикагель (ГОСТ 3956-76). Выбор данной системы полимер – наполнитель был основан на предыдущих исследованиях системы, состоящей из полиуретана марки СКУ-ОМ и силикагеля, освещенных авторами в работах [1, 2]. Использование отходов силикагеля также широко представлено в литературе [3, 4], что

указывает на его возможное применение в различных технологиях, в том числе и при получения наполненных полимерных композиций. Полиуретановые каучуки в свою очередь достаточно дороги в силу того, что исходные компоненты синтеза не относятся к веществам крупнотоннажной химии, а сам полимер классифицируется как каучук специального назначения. Поэтому вопрос удешевления выбранной для исследования системы весьма актуален.

Наполнитель – отход производства, измельченный в шаровой мельнице до размеров менее 45 мкм, подвергался сушке в муфельной печи при температуре от 150 до 160 °С с целью удаления свободной и молекулярной влаги.

Литьевые ПУ синтезировались по стандартным методикам на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100. Расчетное количество наполнителя вводилось в форполимер и в течение 1-2 часа при температуре 100 °С проводилась сушка под вакуумом. Далее смесь охлаждалась до температуры 50±5 °С и добавлялось расчетное количество отверждающего агента – МОКА. Мольное соотношение СКУ-ПФЛ-100:МОКА составляло 1:0,8. Жидкая полимерная масса заливалась в формы и выдерживалась при температуре 80 °С в течение 72 часов. Массовая доля наполнителя в полимере варьировалась в пределах 1 – 10 %. Было показано, что в данном концентрационном интервале образцы полиуретана имеют достаточно однородную структуру без образования каких-либо агрегатов в полимерной среде. Введение силикагеля в количествах более 10% масс. нецелесообразно, так как высокая вязкость литьевой системы не позволяла получить качественные образцы.

Структура исходных и модифицированных силикагелем композиций была изучена методом ИК-спектроскопии. Полученные полимерные материалы подвергались физико-механическим испытаниям в соответствии с ГОСТ 270-75, ГОСТ 27110-86, ГОСТ

263-75. Поведение наполненных и ненаполненных ПУ при повышенных температурах исследовано методами дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

### Обсуждение результатов

В ИК-спектрах ненаполненного ПУ обнаружены и идентифицированы полосы поглощения бензольного кольца (валентные колебания С-С связи  $1600\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания С-Н связи  $2955\text{ см}^{-1}$  и  $2850\text{ см}^{-1}$ ) простой эфирной связи  $1100\text{ см}^{-1}$ , уретановой связи (валентные колебания ассоциированной группы N-H  $3280\text{ см}^{-1}$ ), деформационные колебания группы N-H  $1525\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания группы С=О  $1640\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах наполненного СКУ-ПФЛ смещения основных характеристических полос не наблюдается. Следовательно, введение в СКУ-ПФЛ силикагеля не сказывается на изменении химической структуры полимера.

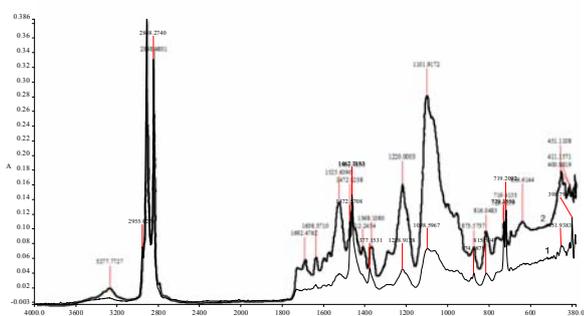


Рис. 1 - ИК-спектры СКУ-ПФЛ: 1 – ненаполненный, 2 – содержащий 10 % мас. Силикагеля

С целью изучения изменения структуры композиций при повышенных температурах были сняты ИК-спектры прогретых ПУ. Температура прогрева определялась по результатам термогравиметрического анализа как температура начала интенсивной потери массы образца. Образцы подвергались нагреву до температуры начала потери массы со скоростью  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , что соответствовало скорости нагрева образцов при проведении термогравиметрического анализа. Сопоставление спектров исходных и прогретых образцов показало сохранение основных характеристических полос поглощения.

Комплекс физико-механических испытаний синтезированных ПУ сохраняется вплоть до 10% мас. введения силикагеля. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Ранее проведенными исследованиями установлено, что силикагель обладает термостабилизирующим эффектом в случае наполнения им полиуретанов. Поэтому были проведены исследования совмещенным методом ТГА и ДСК. При изучении хода кривых ТГА полиуретана типа СКУ-ПФЛ вплоть до температуры  $242\text{ }^{\circ}\text{C}$  потеря массы практически отсутствует. Далее начинается интенсивная потеря массы вплоть до температуры  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после чего потеря массы

образца существенно замедляется. При этом можно выделить четыре этапа потери массы. Первый - в интервале температур  $242\text{-}354\text{ }^{\circ}\text{C}$ , второй -  $354\text{-}393\text{ }^{\circ}\text{C}$ , третий -  $393\text{-}435\text{ }^{\circ}\text{C}$ , четвертый выше  $435\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Первому этапу на кривых ТГА соответствует пологое плечо на кривой ДСК. Второму этапу на кривой ТГА соответствует группа слабо выраженных эндоэффектов на кривой ДСК. Третьему этапу соответствует группа из двух ярко выраженных эндоэффектов.

Таблица 1 - Физико-механические показатели ПУ

Показатели	Содержание силикагеля, %мас.					
	0	1,5	3	5	7	10
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	12	11	12	12	13	12
Условное напряжение при удлинении 200 %, МПа	16	17	18	17	17	16
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	-	-	-	26	25	21
Условная прочность при разрыве, МПа	25	27	22	28	26	26
Относительное удлинение, %	285	285	255	315	300	340
Остаточное удлинение, %	4	4	4	4	8	6
Эластичность по отскоку, %	30	26	32	20	24	19
Твердость по Шору, усл. ед.	80	90	89	88	92	90

На кривой ДСК этого же полиуретана наблюдаются три экзотермических эффекта с максимумом  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $393\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $519\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом температура пика экзотермического разложения совпадает с точками перегиба на кривой ТГА. Менее интенсивная потеря массы на четвертом этапе соответствует третьему экзоэффекту на кривой ДСК. При температуре  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  потеря массы прекращается. Процент коксового остатка составляет 3,4 %.

По-видимому, такой характер поведения ПУ при повышенных температурах можно объяснить структурой полимера. В ПУ типа СКУ-ПФЛ присутствует широкий спектр группировок, различных по своей термической стабильности. По стойкости к действию повышенных температур их можно расположить в следующий ряд: простые эфирные < аллофанатные < биуретовые < уретановые < мочевиновые. Поэтому, вероятно, что процесс термодиссоциации будет проходить именно в таком порядке. Однако более стойкие к действию температур мочевиновые группировки и осколки цепи ПУ, представляющие собой жесткий блок из молекул ароматических диизоцианата и амина, разрушаются и подвергаются окислению при более высоких температурах, что отражает второй и третий участки кривой падения ТГА и группы эндоэффектов, наблюдаемые на кривой ДСК. Четвертый участок потери массы можно связать с выжиганием карбонизированного остатка полимера.

Ход кривых ТГА полиуретана наполненного силикагелем остается практически неизменным, однако введение силикагеля незначительно смещает

начало потери массы в сторону меньших температур, что говорит об образовании дефектной структуры эластомера. При этом можно отметить, что увеличение дозировки силикагеля свыше 3% масс. практически не влияет на температуру начала потери массы.

Вид кривых ДСК ПУ наполненных силикагелем отличается от кривой ПУ без наполнителя появлением пиков экзотермического разложения при температурах 362 °С и 440 °С. Экзотермический пик при 393 °С для ненаполненного ПУ в случае наполненных образцов смещается в сторону больших температур в среднем на 8-12 °С, а экзотермический пик при 519 °С смещается в сторону меньших температур на 5-25 °С.

Такое поведение можно связать с присутствием в наполнителе кристаллизационной и адсорбционной влаги полностью не удаленной в процессе сушки наполнителя, которая может выделяться при высоких температурах и реагировать с деструктурирующими фрагментами полимера. Поскольку при этом разрушаются уретановые, биуретовые и другие связи, образующие пространственную сетку полиуретана, то можно предположить, что выделившаяся вода реагирует с изоцианатной группой, полученной при их диссоциации. Ввиду того, что реакция с водой является приоритетной, то взаимодействие по изоцианатной связи наиболее вероятно. В результате этого процесса образуются более термостойкие мочевиновые группы. Вероятно, поэтому присутствие в системе силикагеля влияет на ход кривых ДСК в указанном температурном интервале.

Образование мочевиновых группировок под действием выделившейся воды приводит к образованию более громоздких фрагментов, как и образование карбодимидов при воздействии температуры. Для их термодеструкции требуются большие энергозатраты, что и отражается на сдвиге экзопиков на кривых ДСК в сторону более высоких температур.

Наиболее вероятно, что в данном случае улетучивание и окисление громоздких жестких фрагментов ПУ происходит медленнее из-за присутствия в композиции дополнительно образованных высокотермостойких мочевиновых и карбодимидных структур. В тоже время свое положительное влияние с точки зрения повышения термостойкости ПУ композиции оказывает присутствие неорганического наполнителя, который увеличивает вязкость расплавленного полимера и затрудняет улетучивание окисленных отрезков полимерной цепи.

Для выявления термостабилизирующего эффекта при наполнении силикагелем полиуретана типа СКУ-ПФЛ математической обработкой кривых ТГА была рассчитана по методу Фримена и Кэрола энергия активации процесса термодеструкции исследуемых ПУ. Результаты расчетов представлены в таблице 2. Данные показывают, что на первом участке кривой потери массы

наполненных образцов значения энергии активации  $E_1$  увеличиваются примерно на 10-13% по сравнению с ненаполненным аналогом. Это может быть связано с тем, что, несмотря на более дефектную структуру самого наполненного полиуретана, распределение межмолекулярных связей между силикагелем и ПУ в матрице более равномерное, чему способствует также и размер частиц наполнителя <0,45 мкм. Предположительно, можно говорить о том, что частицы силикагеля способствуют выравниванию напряжений в области межфазных взаимодействий и изменению термодинамических характеристик процесса формирования гетерогенной фазы.

Значения энергии активации  $E_2$  на втором участке кривой потери массы сначала возрастают при 1,5 % масс. наполнении, а затем плавно снижаются почти в 2 раза у образцов с содержанием силикагеля 10 % масс. Значит, у образцов, наполненных 7-10 % масс., скорость процесса термодеструкции СКУ-ПФЛ согласно уравнению Аррениуса менее чувствительна к повышению температуры, чем у ненаполненного полимера. Поэтому силикагель можно отнести к термостабилизирующей добавке.

**Таблица 2 - Сопоставление данных ТГА для полиуретановых эластомеров на основе СКУ-ПФЛ, наполненных силикагелем**

Параметры	Степень наполнения, %					
	0	1,5	3	5	7	10
Температуры потери массы:						
$T_{нач.}, ^\circ\text{C}$	242	234	223	225	228	223
$T_5\%, ^\circ\text{C}$	293	285	279	291	293	268
$T_{10}\%, ^\circ\text{C}$	309	280	300	308	310	294
$T_{25}\%, ^\circ\text{C}$	339	337	336	338	342	332
$T_{50}\%, ^\circ\text{C}$	382	384	385	385	388	378
$T_{кон}, ^\circ\text{C}$	600	584	582	571	572	562
Остаточная масса, %	3,4	6	7,8	6,4	8	1,9
$E_1, \text{кДж/моль}$	14	16	16	17	22	18
$E_2, \text{кДж/моль}$	65	71	53	41	31	35

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При сопоставлении ИК-спектров исходных и наполненных ПУ выявлено, что введение в СКУ-ПФЛ силикагеля не сказывается на изменении химической структуры полимера.
2. Комплекс физико-механических испытаний синтезированных ПУ показал сохранение физико-механических показателей при введении силикагеля вплоть до 10 % масс.
3. В ПУ типа СКУ-ПФЛ силикагель представляет собой термостабилизирующий наполнитель, снижающий их стоимость при сохранении прочностных показателей.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в 2012. Шифр «ПНИЛ 09.12».*

## Литература

1. Хусаинова, Г.Р. Изучение возможности использования измельченных твердых промышленных отходов в качестве наполнителей литьевых полиуретанов/ Г.Р. Хусаинова, Э.Р. Гараева, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова // Вестн. казан. технол. ун-та. – 2007. - №2. – С. 64-68.
2. Ковалевская, И.В. Модификация полиуретановых герметиков дисперсными неорганическими наполнителями, представляющими собой отходы производства/ И.В.Ковалевская, Г.Р. Хусаинова, Т.Р.Сафиуллина, Л.А. Зенитова // Вестн. казан. технол. ун-та. – 2010. - №1. – С. 225-233.
3. Альварис, Я.А. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 2.\* Утилизация отработанного силикагеля с получением экологически безопасных строительных материалов / Я.А. Альварис, В.Ф. Черных, Т.А. Солнцева, Т.П. Косулина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. -2009.-№1. – С.31-37.
4. Литвинова, Т.А. Регенты для обезвреживания нефтешламов / Т.А. Литвинова, Т.В. Винникова, Т.П. Косулина // Экология и промышленность России. – 2009. - №10. – С. 40-43.

---

© **И. В. Ковалевская** – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, [iga-kova@yandex.ru](mailto:iga-kova@yandex.ru); **Т. Р. Сафиуллина** – канд. хим. наук, доц., декан технологического факультета НХТИ КНИТУ; **Л. А. Зенитова** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, [zenit@kstu.ru](mailto:zenit@kstu.ru).