

УДК 543.42:678.

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИСТЕМ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

М. А. КСЕНОФОНТОВ, Л. Е. ОСТРОВСКАЯ⁺, Е. Ю. БОБКОВА, В. С. ВАСИЛЬЕВА, Т. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ

Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ, лаборатория физико-химии полимерных материалов и природных органических соединений, ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь.

Методами колебательной спектроскопии исследовано влияние межмолекулярных взаимодействий пенополиуретановых систем и наполнителей на свойства композитов. В качестве полимерной основы использовали пенополиуретановые системы ООО «Дау-Изолан». Наполнители применяли двух типов: высокодисперсные порошки моногидроксида алюминия, таурита, монтмориллонита, оксида цинка (тип-1) со средним размером частиц основной массы наполнителей $1\div 20$ мкм и измельченные порошки борной кислоты, оксида алюминия, полифосфата аммония, мочевины (тип-2). Показано, что в ИК-спектрах композитов с наполнителями типа-1 основные изменения проявляются в области частот $1300\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, с наполнителями типа-2 – в области частот $1460\text{--}1670\text{ см}^{-1}$. Возможность образования координационных связей подтверждена квантово-химическими расчетами структурных единиц полиуретана в приближении V3LYP/LANL2DZ ECP. Изменение характера межмолекулярных и межфазных взаимодействий сказывается на термостойкости, воспламеняемости и прочностных характеристиках пенополиуретановых композитов.

Ключевые слова: пенополиуретан, композит, мелкодисперсные наполнители, ИК-спектры, прочность, температуростойкость

Введение

Жесткие пенополиуретаны (ППУ), благодаря низким значениям теплопроводности и высокой адгезии к различным материалам, широко используются для теплоизоляции трубопроводов, технологического оборудования, зданий и др. сооружений [1–3]. Однако недостаточная термостабильность, горючесть и относительно высокая стоимость сырья препятствуют увеличению объемов потребления и расширения сфер применения ППУ.

Цель работы – исследование методом ИК-спектрального анализа особенностей межфазных взаимодействий пенополиуретановых компонентов с наполнителями, структуры и эксплуатационных свойств композитов.

Материалы

Для синтеза композитов использовали пенополиуретановую систему (Изолан-213) серийно производимую ООО «Дау-Изолан» (Россия). Композиты получали *in situ*, добавляя наполнитель при перемешивании в полиэфирный компонент (А). В полученную смесь вводили компонент (Б), представляющий собой дифенилметандиизоцианат (МДИ), затем выливали в форму.

Наполнители применяли двух типов: тип-1 – высокодисперсные порошки со средним размером частиц основной массы наполнителей в пределах $1\div 20$ мкм (моногидроксид алюминия [4], таурит [5], исходный монтмориллонит (ММТ) [6], органомодифицированный ММТ (метамон) производства ЗАО «Метаклэй» (Россия), оксид цинка [7]), тип-2 – порошки борной кислоты, оксида алюминия, аммония полифосфата (АРР), мочевины, измельченные в лабораторной шаровой мельнице. Все наполнители сушили до постоянного веса при температуре $80\div 90$ °С.

Методы исследования

Методом колебательной спектроскопии с применением квантово-химических расчетов в приближении V3LYP/LANL2DZ ECP изучены закономерности изменений макромолекулярной структуры полиуретанов в композитах

ИК-спектры лабораторных образцов композитов и пенополиуретана в виде тонких пластинок, раздавленных прессованием, регистрировали на Фурье-спектрофотометре Bruker-Vertex-70 в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ методом однократного НПВО от кристалла Zn-Se с разрешающей способностью 2 см^{-1} .

Физико-механические свойства лабораторных образцов композитов: плотность, прочность, предельную деформацию при нагрузке и модуль упругости при изгибе определяли по ГОСТ 17177-94, используя разрывную машину Z-100 (Австрия).

Температуростойкость композитов исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с применением термоаналитической установки TA-4000 Mettler Toledo, Module DSC30. Условия эксперимента: навеска 14,5 мг, скорость нагрева 5,0 °С/мин, среда – воздушная.

Определение группы горючести композитов осуществляли на приборе ОТМ по ГОСТ 12.1.044-89.

Результаты исследований и их обсуждение.

Из литературных [8] данных известно, что в ИК-спектрах надмолекулярная структура полиуретана в основном проявляется в области частот 3050–3400 см^{-1} и 1600–1750 см^{-1} . Полосы при 1730–1750 см^{-1} относятся к колебаниям уретановых групп $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, свободных от водородных связей (область амид I). Здесь же проявляются валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбониллов сложноэфирных $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ групп. Область частот 1650–1700 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп (в том числе и мочевиных), которые участвуют в образовании различного типа водородных связях (ВС).

Квантово-химические расчеты (метод DFT) [9] молекул метилфенилкарбамата (МФК), диметилфенилкарбамата (ДМФК), моделирующие структурные фрагменты полиуретановой цепи, показали, что характерным колебанием по форме является только $\nu(\text{C}=\text{O})$, все остальные – смешанные. Полоса

при 1538 см^{-1} , относящаяся к маятниковому колебанию NH уретановой группы ($\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) и растяжению связей $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, чувствительна к образованию ВС. Расчетная частота 1508 см^{-1} обусловлена только колебаниями бензольного кольца, что позволило проявляющуюся в спектре композита полосу при 1509 см^{-1} использовать в качестве внутреннего стандарта.

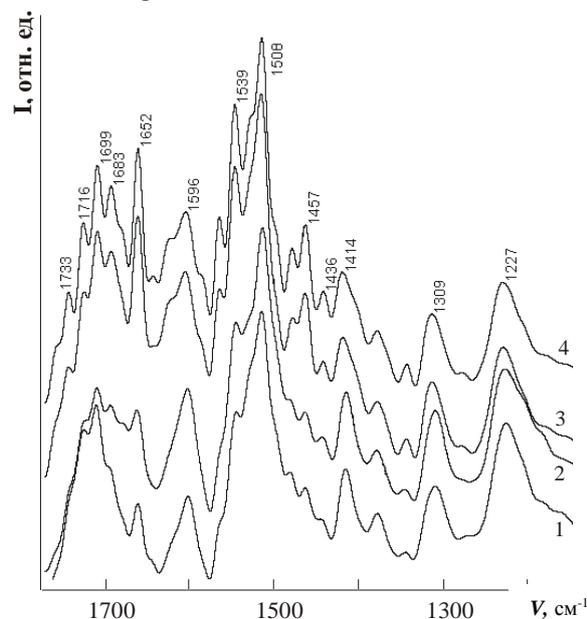


Рисунок 1 – ИК-спектры поглощения пенополиуретана и композитов с мочевиной при концентрации мочевины, мас.% 1 – исходный ППУ, 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50

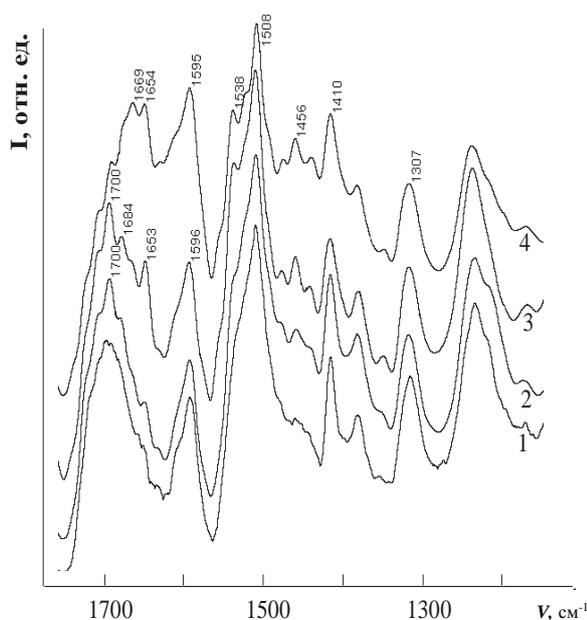


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения пенополиуретана с наполнителями (тип 2)

1 – ППУ, 2 – ППУ + (12,5% H_3BO_3 + 12,5% $\text{Al}(\text{OH})_3$),
3 – ППУ + (8,3% APP + 8,3% H_3BO_3 + 8,3% ZnO),
4 – ППУ + 25 % (8,3% APP + 8,3% H_3BO_3 + 8,3% мочевины)

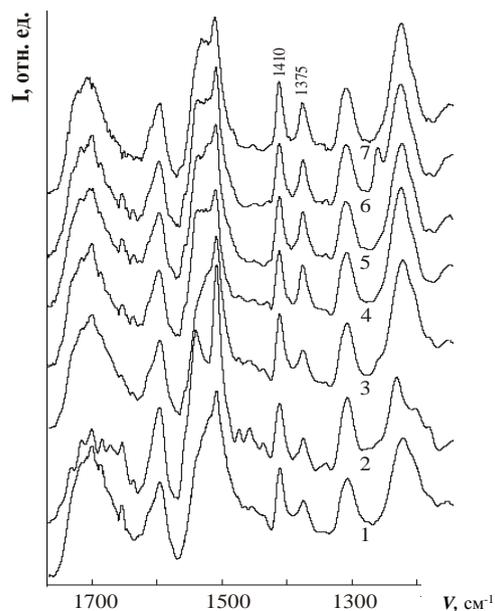


Рис. 3 – ИК спектры пенополиуретана и композитов на его основе

1 – ППУ, 2 – ППУ + Al_2O_3 , 3 – ППУ + APP,
4 – ППУ + метамон, 5 – ППУ + ММТ,
6 – ППУ + $\text{Al}(\text{OH})_3$, 7 – ППУ + таурит

В отличие от спектра исходного ППУ в спектрах композитов с разной концентрацией мочевины наблюдается рост интенсивности полос поглощения при 1652, 1615, 1557, 1472, 1457 см^{-1} , причем интенсивность полосы 1652 см^{-1} растет при увеличении концентрации мочевины в композите (рис. 1). Известно, что для производных мочевины R-NH-C(O)-NH-R' характерно поглощение при $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$ [8]. Наблюдаемый рост интенсивности данной полосы в композите свидетельствует об увеличении числа ассоциированных мочевиновых звеньев, причем смещение полосы в длинноволновую область к 1640–1650 см^{-1} связано с отсутствием упорядоченности этих звеньев в ассоциатах.

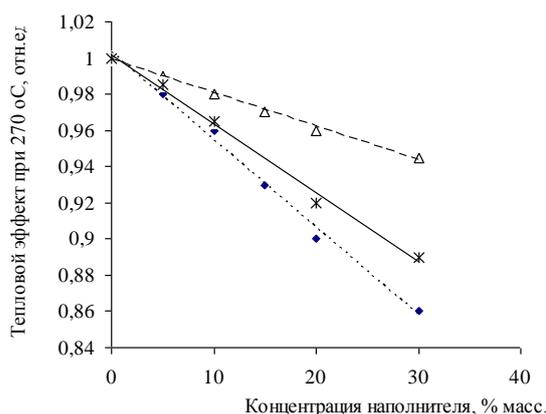
Зависимость изменения пиковой интенсивности полосы 1652 см^{-1} от концентрации мочевины в композитах определяли по отношению к интенсивности полосы 1509 см^{-1} , выбранной в качестве внутреннего стандарта. Отношение пиковых интенсивностей этих полос составило 0,24; 0,48; 0,67; 0,69 для образцов 1; 2; 3 и 4, соответственно. Для образцов 3 и 4 данные значения почти не отличаются, что

может свидетельствовать о достижении насыщения при встраивании в макромолекулу определенного числа мочевиновых групп.

При использовании наполнителей (тип-2), в состав которых входит полифосфат аммония, существенные изменения в спектрах композитов наблюдаются в области валентных колебаний амид I и амид II (рис. 2). Для смеси наполнителей $\text{APP} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{мочевина}$ растет интенсивность полос при 1669, 1654 см^{-1} , что свидетельствует об увеличении числа межмолекулярных связей в полимерной матрице.

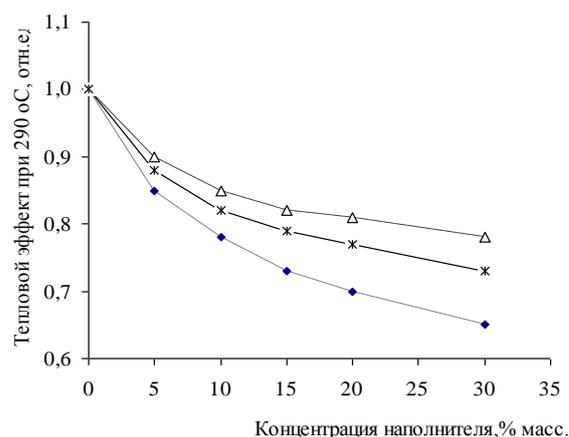
В спектре образца 3 (смесь $\text{APP} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{ZnO}$) контур полосы с максимумом при 1700 см^{-1} уширен по сравнению с исходным полимером. Отношение пиковой интенсивности полосы при 1653 см^{-1} к интенсивности внутреннего стандарта (полоса 1509 см^{-1}) для образцов 1; 2; 3 и 4 составило 0,35; 0,36; 0,53; 0,78, соответственно.

Наблюдаемые изменения в спектрах композитов могут быть обусловлены не только формированием новой системы водородных связей, но и межфазными взаимодействиями функциональных групп



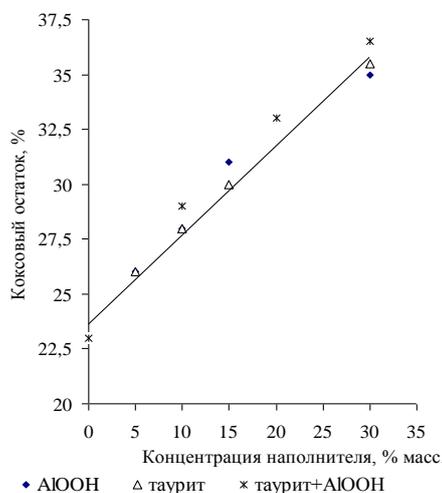
◆ AlOOH △ таурит ✖ AlOOH+таурит

Рисунок 4 – Изменение теплового эффекта при 270 °C в зависимости от концентрации наполнителя



◆ AlOOH △ таурит ✖ таурит+AlOOH

Рисунок 5 – Изменение теплового эффекта при 290 °C в зависимости от концентрации наполнителя



◆ AlOOH △ таурит ✖ таурит+AlOOH

Рисунок 6 – Изменение коксового остатка в зависимости от концентрации наполнителя в композите при 510 °C

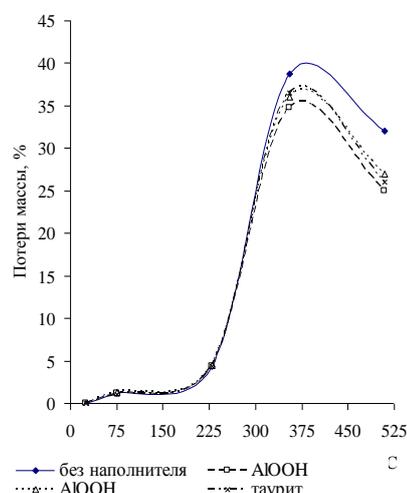


Рисунок 7 – Изменение потерь массы образцами композита при нагревании до 510 °C при содержании наполнителя 30 мас.%

полиуретана с частицами наполнителя посредством образования координационных связей.

Для подтверждения возможности образования координационных связей нами проведено квантово-химическое моделирование в приближении V3LYP/LANL2DZ ECP (атом Zn) + cc-pVDZ (остальные атомы) комплекса МФК с цинком. Показано, что при координации цинка и атома кислорода карбонила уретановой группы расчетная частота ν (C=O), смещается в длинноволновую область спектра до 1681 см^{-1} . Полоса при 1653 см^{-1} , проявляющаяся в спектре композита, может соответствовать валентным колебаниям координированной карбонильной группы.

Известно, что область $1300\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$ связана с маятниковыми, крутильными и веерными колебаниями групп CH_2 в структурном фрагменте $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)-$ полиуретана [8]. Критерием, свидетельствующим об изменении надмолекулярной структуры полиуретана при введении наполнителей, может служить изменение соотношения интенсивностей полос при 1365 и 1410 см^{-1} . В качестве внутреннего стандарта нами выбрана полоса при 1411 см^{-1} , которую относят к характеристичным колебаниям CH_2 групп [8], ее интенсивность не зависит от используемого наполнителя (рис. 3), в то время как пиковая интенсивность полосы при 1375 см^{-1} чувствительна к дисперсности наполнителя.

Увеличение интенсивности ее наиболее характерно для композитов с наполнителями типа-1 ММТ, гидроксидом алюминия, метамомом и таурином. Отношение пиковой интенсивности данной полосы к интенсивности стандарта для этих композитов (рис. 3 спектры образцов 4–7), составило $0,81$; $0,77$; $0,9$; $0,69$, соответственно, в то время как для исходного полимера это соотношение составляет $0,5$ (рис. 3, спектр 1). Для композитов с оксидом алюминия и аммоний полифосфата, имеющих частицы большего размера, интенсивность полосы при 1365 см^{-1} меньше (отношение пиковой интенсивности данной полосы к стандартной составляет $0,48$ – рис. 3, спектры образцов 2–3).

Рост интенсивности полосы при 1375 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям групп CH_2 в фрагментах $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)-$, вызван конформационными изменениями плоского зигзага в молекулах полиуретана [8]. Одной из причин подобных конформационных изменений может явиться межфазное взаимодействие полиуретана с частицами наполнителя, которое наиболее четко наблюдается для высокодисперсных образцов (рис 3, образцы 4–7).

Температуростойкость

Анализ результатов ДСК исследованных образцов показал, что увеличение концентрации наполнителя в композитах приводит к повышению их температуростойкости. Из рис. 4, 5 видно, что с увеличением концентрации наполнителя: тепловые эффекты терморазложения при температурах 270 и $290 \text{ }^\circ\text{C}$ снижаются, причем более низкий тепловой

эффект наблюдается для композита с моногидроксидом алюминия, что связано с его дегидратацией при этих температурах. Коксовый остаток (рис. 6) увеличивается для всех образцов композита примерно одинаково, а потери массы исходного ППУ больше, чем у композитов (рис. 7).

Анализ результатов испытаний горючести композитов показал незначительное снижение температуры выделяющихся газообразных продуктов и увеличение времени достижения максимальной температуры. Однако, для образцов содержащих смеси наполнителей с аммоний полифосфатом наблюдается снижение температуры газообразных продуктов горения и увеличение времени достижения максимальной температуры примерно в $1,5\text{--}2,0$ раза.

Прочность композитов при росте концентрации наполнителей до $25\text{--}27\%$ при изгибе увеличивается на $\sim 0,2\text{--}0,5$ МПа. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к снижению прочности, росту модуля упругости и снижению предельной деформации при изгибе, что свидетельствует о повышении хрупкости композитов. В то же время при использовании в качестве наполнителя мочевины до 50% наряду с ростом модуля упругости наблюдается увеличение прочности ППУ композита (рис. 8), что, по-видимому, связано с встраиванием мочевиновых групп в макромолекулу полиуретана.

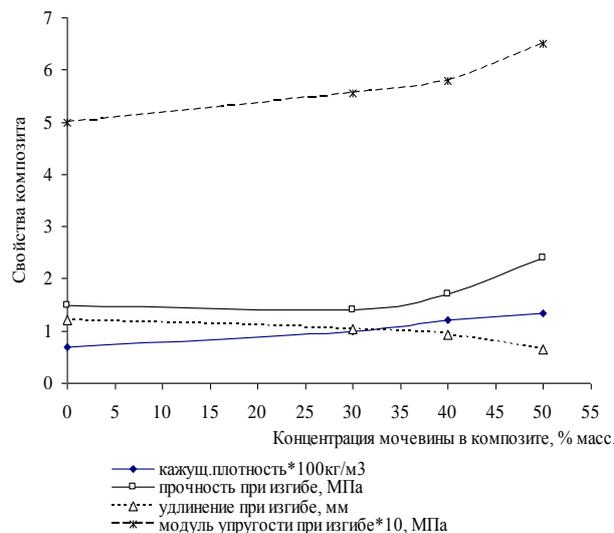


Рис. 8 – Зависимость прочностных характеристик композита от содержания мочевины

Выводы

Присутствие в пенополиуретановой композиции наполнителей на стадии формирования полимерной матрицы сказывается на изменении межмолекулярных и межфазных взаимодействий. Наиболее существенные изменения ИК-спектров композитов наблюдаются в области частот $1300\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$ при использовании в качестве наполнителей монтмориллонита, таурита, моногидроксида алюминия (тип-1), и в области $1460\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$ при использовании борной кислоты, оксида цинка, мочевины, аммоний полифосфата (тип-2), способных участвовать в образовании

химических связей с компонентами полиуретановой композиции.

Изменение макромолекулярной структуры пенополиуретана приводит к повышению температуростойкости композитов: тепловые эффекты терморазложения при температурах 270 и 290 °С и потери массы снижаются, коксовый остаток увеличивается. При горении образцов содержащих смеси наполнителей на основе аммоний полифосфата, мочевины наблюдается снижение температуры газообразных продуктов горения (от 745 до 315 °С) и увеличение времени достижения максимальной температуры горения выделяющихся газов (от 5 до 60 с.).

Прочность композитов при изгибе увеличивается на ~ 0,2–0,5 МПа для концентраций наполнителя до 25–27 мас.%, дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению прочности, предельной деформации и росту модуля упругости при изгибе, что свидетельствует о повышении хрупкости композитов. В композитах с мочевиной при увеличении ее концентрации до 50 мас.%, вместе с ростом модуля упругости увеличивается прочность при изгибе, что, по-видимому, связано с включением мочевиновых групп в структуру макромолекул полиуретана.

Обозначения:

ММТ – монтмориллонит; ППУ – пенополиуретан; ПКМ – полимерный композиционный материал; ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия; МДИ – дифенилметандиизоцианат; ВС – водородная связь; МФК – метилфенилкарбамат; ДМФК – диметилфенилкарбамат; АРР – аммония полифосфат.

Литература

1. Ксенофонтов, М.А. Пенополиуретаны. Структура и свойства / М.А. Ксенофонтов // Вестник БГУ – 2011. – серия 1. – № 3. – С. 48–52.
2. Берлин, А.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. – М.: Наука, 1979. – 390 с.
3. Охлопкова, А.А. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями / А.А. Охлопкова, О.А. Адрианова, С.Н. Попов // Якутск: Якутский филиал изд-ва Наука. – 2003. – 224 с.
4. Мазалов, Ю.А., Получение нанопорошков гидроксидов по алумоводородной технологии / Ю.А. Мазалов, П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, Л.В. Судник // Докл. НАН РБ. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 109–115.
5. Борботько, Т. В. Углеродосодержащие минералы и области их применения / Т.В. Борботько, Ю.К. Калинин, Н.В. Колбун, Е.А. Криштопова, Л.М. Лыньков // Минск: Бестпринт, 2009.
6. Чавун С.Н., Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ / С.Н. Чавун, Л.А. Новокошнова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2008. – ЛП, № 5 – С. 52–57.
7. Пучков А. Ф., Влияние дисперсности оксида цинка в расплаве ε-капролактама с N-изопропил-N-фенил-*n*-фенилендиамином на термоокислительную стойкость эластомеров / А.Ф. Пучков, М.П. Спиридонова, С.В. Лапин // Журнал Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. – т.11. – Выпуск № 19 (122). – С. 119–122
8. Ватулев, В.Н. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов / В.Н. Ватулев, С.В. Лаптий, Ю.Ю. Керча // Киев: Наукова думка. – 1987. – 242 с.
9. Pitsevich, G.A. Vibrational analysis of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate. / G.A. Pitsevich, M.B. Ksenofontov, D.S. Umreiko // Global Journal of Analytical Chemistry. – 2011. – V.2. – №3. – С. 114–124.
10. Бобкова, Е.Ю. Формирование комплексов 3d-металлов с метилфенил карбаматом / Е.Ю. Бобкова, А.В. Глинистый, Н.Н. Костюк, М.А. Ксенофонтов, Л.Е. Островская, М.Б. Шундалов // XI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Туапсе, Россия, 21–27 сентября 2014. – С.178–179.

Ksenofontov M., Ostrovskaya L., Bobkova E., Vasil'eva V., Pavlukevich T.

Interfacial interactions of polyurethane foam systems with inorganic fillers.

Features of macromolecular structure formation of the polyurethane with the finely divided fillers and their effect on the composite properties were studied. The polyurethane components manufacturer were "Dow Isolan", fillers were fine powders (monohydroxide aluminum, taurit, montmorillonite, zinc oxide and make in a ball mill (boric acid, aluminum oxide, ammonium polyphosphate, urea). The presence of fine fillers in the polyurethane composition affects the increase of the number as intermolecular and interfacial interactions during polymer matrix composites formation.

The most significant changes are observed in the IR spectra by using of highly dispersed fillers (montmorillonite, metamon, taurit, monohydroxide Al – frequency region 1300-1450 cm^{-1}), or fillers capable to form chemical bonds with the components of the polyurethane composition (boric acid, zinc oxide, urea, ammonium polyphosphate – frequency region 1460-1670 cm^{-1}). The opportunity of coordination bonds formation was confirmed by quantum-chemical calculations within approach B3LYP / LANL2DZ ECP. The presence in the polyurethane composition of fine filler leads to increase of the number as intermolecular and interfacial interactions. Changes in the nature of these interactions lead to an increase in heat resistance and strength and reduce the flammability of polyurethane foam composites.

Keywords: polyurethane foam, composite, superfine fillers, IR spectra, strength, temperature stability.

Поступила в редакцию 02.05.2016.

© М.А. Ксенофонтов, Л.Е. Островская, Е.Ю. Бобкова, В.С. Васильева, Т.Г. Павлокевич, 2016.