

## ХІМІЧНИ НАУКИ

УДК 681.84.083.84

<sup>1</sup>С.В. Іванов, д-р хім. наук  
<sup>2</sup>В.В. Трачевский, канд. хім. наук  
<sup>3</sup>О.С. Тігова, канд. хім. наук  
<sup>4</sup>Н.В.Столярова

### ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧА НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ СТРУКТУР

Інститут транспортних технологій НАУ, e-mail: itt@nau.edu.ua

*Розглянуто вплив наповнювача на процес формування полімерних структур. Показано можливість цілеспрямованого впливу наповнювача на процес формування полімерних структур змінною поверхні наповнювача.*

#### Вступ

Уведення наповнювача в полімерний матеріал призводить до підвищення температурних переходів, передусім температури стеклування, до зміни умов кристалізації і зміни релаксаційної поведінки полімеру в поверхневих шарах [1].

#### Аналіз досліджень і публікацій

Наповнені полімерні матеріали є типовою гетерогенною системою з високорозвиненою поверхнею розділу фаз. При цьому гетерогенність визначається як наявністю дисперсної фази, що вводиться в полімерну матрицю, так і розходженнями в структурі полімеру в поверхневих шарах і об'ємі.

Природа поверхні наповнювача істотно впливає на константу швидкості реакції полімеризації. Обов'язковою стадією реакції в присутності наповнювача є адсорбція компонентів з реакційної суміші. У результаті адсорбції ефективна концентрація компонентів реакції в поверхневих шарах може бути середньою і сумарна швидкість реакції може зростати.

Істотний інтерес викликає питання впливу наповнювача на проходження реакції утворення тривимірного полімеру і його властивості. У цьому випадку процеси структуроутворення починаються вже безпосередньо в ході полімеризації і ці процеси взаємозалежні [2]. Однак дотепер процеси структуроутворення при полімеризації тривимірного полімеру в присутності наповнювача ще маловивчені.

#### Постановка завдання

Для дослідження впливу поверхні наповнювача на процеси структуроутворення тривимірних полімерів була взята поліуретанова композиція, що складається із суміші потрійного сополімера вінілхлориду, вінілацетату і вінілового спирту, уретанового форполімера і тризоціаната.

Як модифіковані домішки вводили фенілтрибутиленглікоксилан, діфенілсилан-діол, а як наповнювач – оксид заліза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різними характеристиками (табл. 1).

Таблиця 1

**Властивості наповнювачів**

Наповнювач	Середній розмір частинок, мкм	Початковий чи оброблений	pH водної витяжки	Зміст домішки, %
ПН-1	0,3	Початковий	4,05	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,0
ПН-2	0,3	Відмитий у дистильованій воді	1,06	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -0,84
ПНК-1	0,7	Початковий	1,00	Cl <sup>-</sup> -0,8

На основі відібраних порошоків готували поліуретанові композиції і вивчали вплив природи поверхні наповнювача на процес полімеризації поліуретанової композиції. Наповнені поліуретанові композиції готували методом диспергування в розчині з використанням спеціальних кульових млинів протягом 72 год.

Поліізоціанатні компоненти додавали в суспензію перед записом спектра. Ступінь перетворення олігомерів у реакції ізоціанатного поліприсєднання контролювали за зміною смуги поглинання 2270 см<sup>-1</sup> методом ІК-спектроскопії (МНПВО). Крім того, досліджували фізико-механічні властивості поліуретанової композиції.

#### Вплив наповнювача на динаміку конверсії NCO-груп і гель-фракцію в поліуретанової композиції

Результати дослідження кінетики уретаноутворення подані на рис. 1. Уведення в поліуретанову композицію порошоків ПН з різними рН водних витяжок призводить до різкого прискорення перетворення ізоціанатних груп в поліуре-

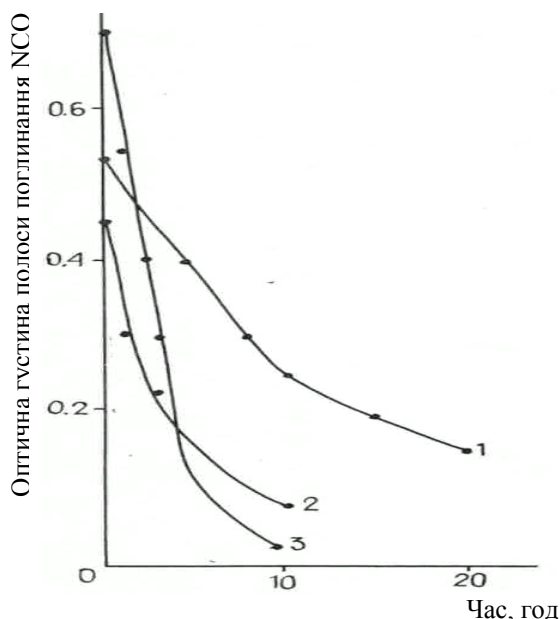


Рис. 1. Залежність динаміки зменшення NCO-груп у поліуретановій композиції від часу:  
1 – без наповнювача; 2 – рН наповнювача 4,05; 3 – рН наповнювача 7,06

тановій композиції при порівнянні з ненаповненою композицією. Особливо велика швидкість уретаноутворення при використанні “нейтрального” порошку.

Отримані результати збігаються з літературними даними [3].

З метою з'ясування впливу передісторії отримання і природи поверхні порошоків на хід реакції ізоціанатного поліприєднання проведені дослідження процесу уретаноутворення в поліуретановій композиції. Як наповнювач були використані порошки ПН-2 і ПНК.

Дослідження спектральним методом (рис. 2) показали, що в композиціях із наповнювачем ПНК динаміка перетворення ізоціанатних груп відбувається швидше, ніж з наповнювачем ПН-2.

Ступінь конверсії ізоціанатних груп у системі з наповнювачем ПНК за 60 хв досягає 100 %, тоді як для наповнювача ПН-2 реакція ізоціанатного поліприєднання за той самий час становить 70 %. Причому наповнювач ПН-2 на початку (10 хв) сприяє прискоренню реакції порівняно з наповнювачем ПНК.

Безумовно, реакційна система з наповнювачем ПНК має більшу кількість активних центрів, що створює сприятливі умови для каталізу процесу утворення тривимірної сітки на поверхні наповнювача і в системі.

Досліджувана система за рахунок орієнтації високомолекулярних радикалів швидше втрачає рухливість [4] ланцюгів, що призводить до її структуризації на попередніх стадіях.

Аналогічна залежність спостерігається і за накопиченням гель-фракцій у поліуретановій композиції.

Фізико-механічні властивості наповненої порошком (ПНК) і ненаповненої композиції наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Фізико-механічні властивості наповненої і ненаповненої композиції**

Композиція	Деформація, %	Міцність, МПа	Гель-фракція, %
Наповнена	20,0	46,8	90,8
Ненаповнена	–	58,9	98,7

Отже, використання наповнювача ПНК сприяє прискоренню і більш повному закінченню процесу уретаноутворення, що обумовлює високі фізико-механічні властивості.

Отримані результати показали, що природа поверхні наповнювача впливає на хід реакції ізоціанатного поліприєднання.

**Вплив модифікованого наповнювача на фізико-хімічні параметри поліуретанової композиції**

Для підтвердження результатів даного дослідження нами було розроблено пристрій і спосіб плазмохімічної модифікації порошку-наповнювача [5]. Модифікацію порошку проводили за розробленим способом у височастотному безелектродному плазмовому розряді на частоті 13,56 МГц в струмі суміші газів  $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ . У табл. 3 наведено склад домішок у вихідному і модифікованому порошку.

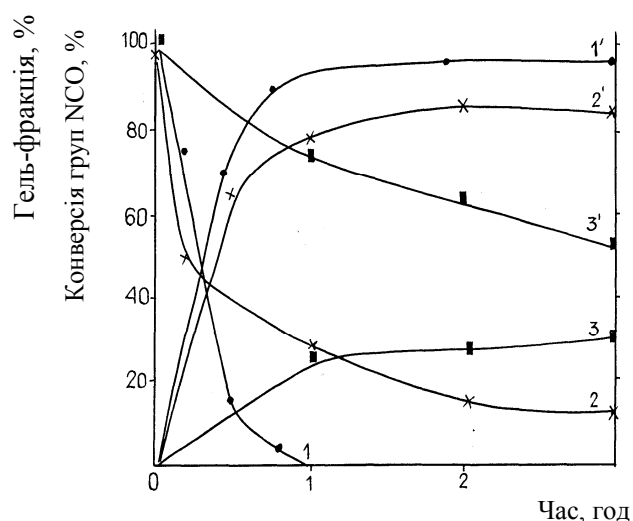


Рис. 2. Залежність динаміки зменшення NCO-груп і накопичення гель-фракції від часу в поліуретановій композиції:

1, 6 – наповнювач ПНК; 2, 5 – наповнювач ПН; 3, 4 – без наповнювача

Таблиця 3

## Вміст домішок у наповнювачі

Тип порошку	Вміст, %				Вільна поверхня, м <sup>2</sup> /г
	SO <sub>4</sub>	λ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	γ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
ПН-2	0,84	1,5	0,6	99,3	8,0
ПН-2П	0,6	1,0	0,29	99,35	12,4

Наведені результати показують, що плазмохімічна модифікація наповнювача дозволяє істотно знизити вміст домішок на поверхні мікрочастинок порошку і збільшити його дисперсність. Це підтверджується достатньою для статистично обґрунтованого висновку кількістю досліджень зразків порошку.

Термогравіметричні дослідження показали, що значення енергії активації деструкції збільшилося до 340,12 кДж/моль для наповнювача ПН-2П стосовно 320,3 кДж/моль для наповнювача ПНК, що повинно підвищити працездатність такої поліуретанової композиції, а застосування розробленого методу дозволить проводити модифікацію інших наповнювачів, особливо змінюючи середовище розряду.

На основі зазначеного модифікованого наповнювача готували зразки наповнених поліуретанових композицій і вивчали вплив природи поверхні мікрочастинок наповнювача на реологічні характеристики і процес полімеризації поліуретанових композицій. Ступінь перетворення олігомерів у реакції ізоціанатного поліпрієднання контролювали за вмістом гель-фракції і зменшенням смуги поглинання ізоціанатних груп.

Крім того, вивчали також алгезійні і трибоадгезійні характеристики. Отримані результати досліджень зразків поліуретанової композиції показали, що ступінь перетворення олігомерів у реакції ізоціанатного поліпрієднання практично такий самий, як і у випадку застосування наповнювача ПНК. Це підтвердило істотну роль поверхні наповнювача при тривимірній полімеризації.

Високий відсоток гель-фракції поліуретанових композицій, що містять як наповнювач модифікованої низькотемпературної плазми порошок оксиду заліза, свідчить про завершення

реакції уретаноутворення і утворення полімера з тривимірною структурою.

Працездатність поліуретанової композиції, при виготовленні якої був використано порошок оксиду заліза, модифікований у низькотемпературній плазмі в умовах впливу складних кліматичних умов, у три рази вище працездатності поліуретанової композиції з наповнювачем типу ПМК.

## Висновки

Використання наповнювача, модифікованого в низькотемпературній плазмі, сприяє більш повному завершенню процесу уретанового утворення з тривимірною структурою, що обумовлює поліпшення фізико-механічних параметрів і експлуатаційних характеристик поліуретанових композицій, виготовлених із використанням модифікованого в низькотемпературній плазмі наповнювача.

## Список літератури

1. Керча Ю.Ю. Структурные особенности и физико-химические свойства наполненных полиуретанов // Структурные особенности полимеров. – К.: Наук. думка. – 1978. – С. 84–103.
2. Коваленко Г.Ф., Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Исследования сорбции паров полиуретана в присутствии твердой поверхности // Синтез и физико-химия полимеров. – К.: Наук. думка. – 1970. – № 6. – С. 126–129.
3. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1973. – Т. 4. – С. 142–184.
4. Сергеева Л.М., Липатов Ю.С., Савченко Т.Т. Влияние твердой поверхности на эффективную плотность сетки полиуретановых покрытий на основе гликоксисиланов // Синтез и физико-химия полимеров. – К.: Наук. думка. – 1970. – №6. – С. 24–31.
5. Трачевский В.В., Вонсянский В.А., Шабалина О.Г., Гетманчук Ю.П. Исследования плазмохимического модифицирования рабочей поверхности магнитных лент // Тез. науч.-техн. конф., 12–16 марта 1988 г. – Ижевск: УдмГУ. – С. 74.

Стаття надійшла до редакції 15.03.04.

С.В. Иванов, В.В. Трачевский, О.С. Титова, Н.В. Столярова

Влияние наполнителя на процесс формирования полимерных структур

Рассмотрено влияние наполнителя на процесс формирования полимерных структур. Показана возможность целенаправленного влияния наполнителя на процесс формирования полимерных структур изменением поверхности наполнителя.

S.V. Ivanov, V.V. Trachevsky, O.S. Titova, N.V. Stolyarova

Filler influence on properties of polymer structures

Influence of filler on properties of polymer structures has been studied. Influence of filler surface change on the process of polymer structures formation has been shown.