

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЗОННОГО СТАРЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2019 г. С. В. Кудашев¹, *, В. П. Медведев¹, О. О. Тужиков¹

¹Волгоградский государственный технический университет, Россия 400005, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, 28

*e-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.02.2017 г.

После доработки 19.04.2018 г.

Принята к публикации 14.05.2018 г.

Изучено стабилизирующее влияние на стойкость к озонному старению полидиенуретановых эластомеров новых композиций на основе полифторированного спирта, иммобилизованного на монтмориллонитовом “носителе”, вводимых в полимер на стадии его получения. Методами ИК спектроскопии Фурье, электронной и атомно-силовой микроскопии исследованы структурно-морфологические особенности поверхности эластомеров. Выявлено, что наблюдается интеркаляция макромолекулярных цепей матричного полимера во внутрислоевые пространства фторсодержащей органоглины с повышением степени структурного совершенства макромолекулярной системы, способствующих возрастанию озоностойкости полученных фторсодержащих материалов.

Ключевые слова: полиуретан, полимерные композиты, полифторированные спирты, озонная стойкость, стабилизация

DOI: 10.1134/S004418561902013X

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование свойств полиуретановых материалов на основе олигомерных композиций является актуальной задачей в связи с их широким использованием в качестве монолитных спортивных, гидроизоляционных и кровельных покрытий [1–4]. Базовым связующим таких композиций являются неопределенные гидроксилсодержащие каучуки (ПДИ-1К, Krasol LBH и PolyBD), что затрудняет получение полимерных композитов с высокой атмосферостойкостью.

В работах [5–10] показана перспективность применения промышленно производимых полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ со степенью теломеризации $n = 1–5$ в качестве модификаторов целого ряда аморфных и частично-кристаллических гетероцепных полимеров. Использование наноглин монтмориллонитового типа в качестве “носителей” рассматриваемых спиртов-теломеров открывает принципиально новые перспективы для получения фторсодержащих материалов, поскольку они способны оказывать комплексное воздействие на надмолекулярную структуру образующейся полимерной матрицы. При этом возрастают термо-, огне-, свето- и износостойкость, гидролитическая устойчивость полимеров благодаря уникальной природе полифторалкильных групп, а также эффекту анизотропии формы частиц нанонаполнителя.

Целью работы являлось получение композиционного эластомерного материала на основе полидиенуретана, модифицированного 1,1,9-тригидроперфторнонаноном-1 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 4$), иммобилизованным на монтмориллоните, и исследование его озонного старения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные композиции получали путем смешения в течение 1 ч 100 мас. ч. олигобутадиеنديола, 3 мас. ч. агента разветвления цепи, 20 мас. ч. пластификатора, 0.1 мас. ч. катализатора уретанообразования и 2 мас. ч. фторсодержащей органоглины. В реакционную массу затем добавляли 22 мас. ч. полиизоцианата и вновь перемешивали в течение 30 мин. Полученную смесь заливали в формы и выдерживали при комнатной температуре (метод “холодного” отверждения) до выхода твердости по Шору эластомеров на плато.

Олигобутадиеنديол (марка ПДИ-1К, ОАО “Стерлитамакский нефтехимический завод”) представлял собой сополимер бутадиена и изопрена при соотношении 80 : 20 с содержанием гидроксильных групп 0.7–0.9 мас. %. Отверждение композиции проводилось полиметилена-полифениленизоцианатом (марка ПИЦ, ТУ 2224-152-04691277-96) с содержанием изоцианатных

Таблица 1. Результаты исследований озонного старения полимерных образцов

Показатель	Образец полидиенуретана	
	исходный	фторсодержащий
Продолжительность старения образца до появления первых трещин, с	72	78
Продолжительность старения образца до разрушения, с	238	242
Поглощенный озон до начала разрушения образца, мг	0.175	0.161
Поглощенный озон в процессе разрушения образца, мг	0.915	0.886
Общее время испытаний, с	356	375

групп 29.0–32.0 мас. %. В качестве агента разветвления цепи использовался глицерин (ГОСТ 6259-75).

Отверждение композиции проводили в присутствии катализатора уретанообразования – дибутилдилаурата олова в виде 2.5 мас. % раствора в уайт-спирите. В качестве пластификатора использовался “Нетоксол” производства нефтяной компании “Лукойл” (ТУ 38.101999-84).

Органоминеральный комплекс полифторированного спирта с алюмосиликатом получали по методикам [11, 12] путем ультразвукового диспергирования при 40 кГц навески монтмориллонита (ТОО “В-Clay”, Казахстан) с 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1 (АО “ГалоПолимер”, г. Пермь) в среде *n*-гексана в течение 180 мин и температуре 30°C с последующим отделением, промывкой и сушкой органоглины под вакуумом при 25°C. Содержание 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1 в глине составляло 40.0 мас. %.

Используемая органоглина представляла собой порошок в виде смеси трех основных фракций: 50–100 нм – 10 мас. %, менее 1 мкм – 80 мас. %, менее 10 мкм – 10 мас. %. Расстояние между отдельными слоями (межплоскостное расстояние) составляло $d_{001} = 1.26$ нм.

Определение стойкости эластомеров к воздействию озона проводилось на автоматизированном комплексе “ТОМ-1000” при температуре 22°C, концентрации озона на входе в испытательную камеру 12 мг/л и расходе озоновоздушной смеси 9 л/ч [4]. Образцы представляли собой диски диаметром 50 мм и толщиной 4 мм, которые подвергались озонному старению, находясь в плосконапряженном состоянии (напряжение 30 кПа). Приводимые результаты исследований являются средними четырех параллельных измерений.

Исследование структурно-морфологических характеристик полимерных образцов проводили методами рентгенодифракционного анализа в геометрии “на отражение” (дифрактометр “ДРОН-3”, излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом (микроскоп “Versa 3D”), атомно-силовой сканирующей зондовой микро-

скопии (микроскоп “Solver-Pro”) и ИК спектроскопии Фурье (спектрометр “Spectrum Perkin-Elmer” с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения). Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программе “Fit2D”, а микрофотографий в программах “Nova” и “eZAF”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер распределения наполнителя в полимерной матрице имеет большое значение, так как свойства получаемых композиционных материалов главным образом зависят от степени диспергирования частиц органоглины и соответствующего образования микро- и нанокомпозиционных морфологий [2, 3, 9]. Методом рентгенодифракционного анализа было установлено увеличение межслоевого расстояния с 1.26 нм в используемой фторсодержащей органоглине до 5.40 нм, что связано с проникновением макромолекул матричного полимера во внутрислоевые пространства монтмориллонита и формированием интеркалированного композита.

Исследование озоностойкости полидиенуретановых эластомеров свидетельствует о стабилизирующем влиянии 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1, иммобилизованного на слоистом алюмосиликате. Как видно из данных табл. 1 наблюдается характерное снижение количества поглощенного озона и возрастание суммарного времени экспозиции фторсодержащих композиционных материалов.

Ранее [2, 3] на примере полимерных композиций на основе полидиен- и политиоуретанов, наполненных органоминеральными комплексами полифторированных спиртов с монтмориллонитом, было показано, что основными причинами, приводящими к улучшению упруго-прочностных и защитных свойств полученных материалов, являются повышение плотности пространственной сетки с возрастанием доли взаимопроницающих структур, уменьшение ее дефектности за счет многоцентровых протонодонорных и протоноакцепторных взаимодействий в полимерной матрице, способствуя упрочнению водородных связей

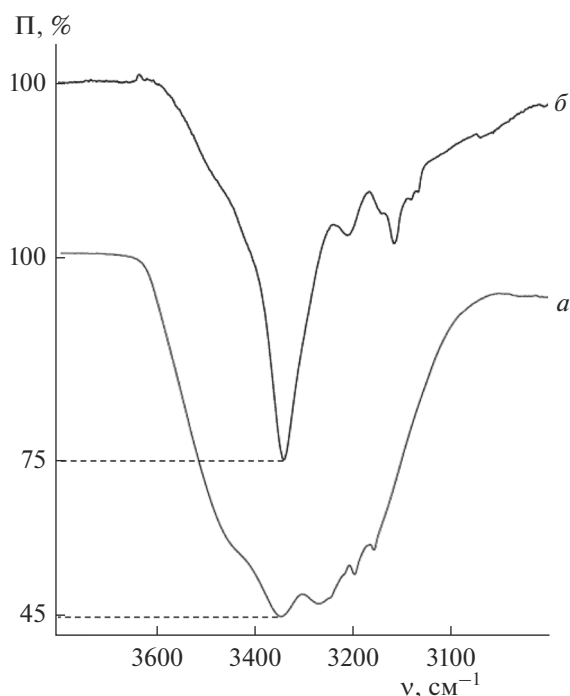


Рис. 1. Фрагменты ИК спектров Фурье исходного (а) и фторсодержащего (б) полидиуретановых эластомеров, подвергшихся озонному старению: П – пропускание, ν – волновое число.

$\sim\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}\sim$ между соседними макромолекулами и, как следствие, приводя к осложненной диффузии летучих продуктов деструкции (“лабиринтный” путь).

ИК спектры (информационная глубина ~ 0.5 мкм) эластомерных образцов в области волновых чисел $4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ характеризуются колебаниями сильной интенсивности в виде широкой полосы, отражающие суть происходящих деструктивных процессов под влиянием озона с образованием НО-групп (рис. 1). Однако форма колебаний и их интенсивность заметно претерпевают изменения при введении в полидиуретан фторсодержащей добавки, что связано с умень-

Таблица 2. Количественный анализ (ат. %) некоторых элементов на поверхности полидиуретановых эластомеров

Образец полидиуретана		Элемент (К-линия)	
		О	F
Исходный	до старения	8.85	—
	после старения	19.00	—
Фторсодержащий	до старения	8.94	0.10
	после старения	14.22	0.16

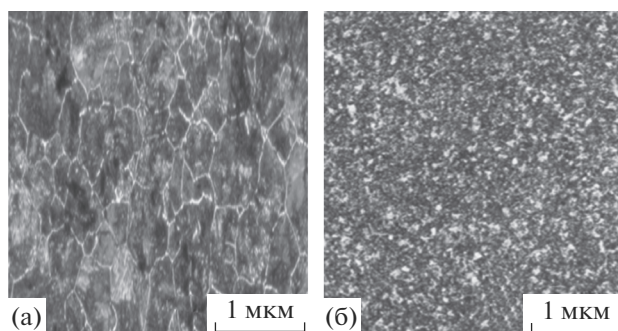


Рис. 2. Электронные микрофотографии исходного (а) и фторсодержащего (б) полидиуретановых эластомеров, подвергшихся озонному старению.

шением количества окисленных фрагментов в макромолекулярной цепи.

Поверхность озонированных полидиуретанов представлена относительно равномерным распределением перпендикулярно оси деформации типичных трещин, бороздок и “кратеров” с соответствующими микровыступами и гребнями (рис. 2). Как известно [1, 3] разрушению наиболее подвержены микродефекты в надмолекулярной структуре полимера, образующиеся в процессе структурирования материала.

Сопоставительный анализ микрофотографий озонированных образцов указывает на существенное влияние 1,1,9-тригидроперфтор-нона-1, иммобилизованного на монтмориллоните, на особенности трещинообразования по всей поверхности действия озона (рис. 2). Снижение удельной плотности очагов разрушения, по-видимому, обусловлено меньшей диффузией озона в поверхностные слои полидиуретанового эластомера, обогащенные фтором (табл. 2), по причине формирования плотноупакованных структур с большей степенью структурного совершенства.

Анализ морфологии поверхности полимерных образцов хорошо коррелирует с обсужденными выше результатами и свидетельствует о снижении микрогетерогенности надмолекулярной структуры путем “залечивания” ее микродефектов под влиянием вводимой фторсодержащей органоглины, что способствует повышению уровня однородности поверхности (табл. 3). Для озонированных эластомеров наблюдается характерное возрастание шероховатости поверхности, обусловленное совокупным присутствием продуктов разрушения и участков с обновленной поверхностью.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что модификация полидиуретановых эластомеров органоминеральными комплексами 1,1,9-тригид-

Таблица 3. Количественная оценка морфологических характеристик поверхности полидиенуретановых эластомеров по данным атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии

Образец полидиенуретана		Максимальная высота надмолекулярных образований, нм	Средний диаметр надмолекулярных образований, мкм	Средняя арифметическая шероховатость поверхности, нм
Исходный	до старения	57	0.94	150
	после старения	830	0.80	310
Фторсодержащий	до старения	43	0.25	19
	после старения	510	0.18	140

роперфторнонанола-1 с монтмориллонитом приводит к интеркалированию макромолекулярных цепей матричного полимера во внутрислойные пространства органоглины и оказывает комплексное воздействие на надмолекулярную структуру данного гетероцепного полимера, способствуя формированию более плотноупакованной структуры с меньшей дефектностью, повышая тем самым стойкость полученных фторсодержащих композиционных материалов в условиях озонного старения.

Благодарность. Авторы выражают благодарность Н.В. Овсянниковой (ВолгГТУ) за помощь в получении полимерных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части задания № 4.3230 2017/ПЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чапуркин В.В., Медведев В.П., Чапуркин С.В. // Каучук и резина. 2015. № 4. С. 36–37 (Chapurkin V.V., Medvedev V.P., Chapurkin S.V. // International Polymer Science and Technology. 2016. V. 43. № 2. P. 37–39).
2. Новаков И.А., Рахимова Н.А., Нистратов А.В. и др. // Трение и износ. 2011. Т. 32. № 5. С. 476–488 (Novakov I.A., Rakhimova N.A., Nistratov A.V. et al. // J. of Friction and Wear. 2011. V. 32. № 5. P. 356–367).
3. Новаков И.А., Рахимова Н.А., Нистратов А.В. и др. // Трение и износ. 2011. Т. 32. № 4. С. 344–354 (Novakov I.A., Rakhimova N.A., Nistratov A.V. et al. // J. of Friction and Wear. 2011. V. 32. № 4. P. 258–268).
4. Тужиков О.О., Ольшанский О.В., Медников С.В. и др. // Каучук и резина. 2009. № 2. С. 35–38.
5. Кудашев С.В., Даниленко Т.И., Желтобрюхов В.Ф. // Химические волокна. 2014. № 6. С. 7–11 (Kudashev S.V., Danilenko T.I., Zheltobryukhov V.F. // Fibre Chemistry. 2015. V. 46. № 6. P. 341–344).
6. Кудашев С.В., Урманцев У.Р., Табаев Б.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 73–78 (Kudashev S.V., Urmantsev U.R., Tabaev B.V. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 1. P. 106–111).
7. Кудашев С.В., Нистратов А.В., Даниленко Т.И. и др. // Химические волокна. 2016. № 1. С. 18–22 (Kudashev S.V., Nistratov A.V., Danilenko T.I. et al. // Fibre Chemistry. 2016. V. 48. № 1. P. 16–20).
8. Кудашев С.В., Урманцев У.Р., Селезнева Г.В. и др. // Журн. прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 11. С. 1860–1866 (Kudashev S.V., Urmantsev U.R., Selezneva G.V. et al. // Russian J. of Applied Chemistry. 2012. V. 85. № 11. P. 1764–1770).
9. Кудашев С.В., Зубавичус Я.В., Краснов А.П. и др. // Трение и износ. 2013. Т. 34. № 5. С. 524–529 (Kudashev S.V., Zubavichus Ya.V., Krasnov A.P. et al. // J. of Friction and Wear. 2013. V. 34. № 5. P. 403–407).
10. Кудашев С.В., Арисова В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 622 (Kudashev S.V., Arisova V.N. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 6. P. 1165).
11. Рахимова Н.А., Кудашев С.В. // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 11. С. 1905–1910 (Rakhimova N.A., Kudashev S.V. // Russian J. of Applied Chemistry. 2010. V. 83. № 11. P. 2035–2040).
12. Рахимова Н.А., Кудашев С.В. // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 269–273 (Rakhimova N.A., Kudashev S.V. // Russian J. of General Chemistry. 2011. V. 81. № 2. P. 369–373).