

УДК 66.01

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПУТЕМ ЕГО МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОМ

Подолец А.А.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Владимир, e-mail: aleksei_podolec@mail.ru*

В данной статье проведены исследования по модификации полиуретанового связующего полиметилфенилсилоксаном с целью повышения эксплуатационных свойств получаемых полимерных материалов. Рассматриваются возможные механизмы взаимодействия полиуретанового связующего и полиметилфенилсилоксана, имеющего реакционноспособные группы в боковой цепи. Исследования, проведенные при помощи ИК-спектроскопии, показали, что модифицированный материал фактически является смесью двух полимеров, образующихся при простом механическом смешении. Экспериментальные исследования показали, что добавление полиметилфенилсилоксана увеличивает время отверждения композиции. Однако добавка до 5 % модификатора существенно не влияет на твердость связующего. Выявлено, что при добавке 2 % полиметилфенилсилоксана наблюдается сильный гидрофобный эффект, что позволяет значительно снизить водопоглощение модифицированной полимерной композиции. Отмечено, что введение полиметилфенилсилоксана усиливает эффект самозатухания, что важно при производстве негорючих полимерных строительных материалов.

Ключевые слова: полиуретан, полиорганосилоксан, полимер, связующее, преполимер

INCREASE OF OPERATIONAL PROPERTIES OF THE POLYURETHANE BINDER BY MODIFICATIONS POLYMETHYLPHENYLSILOXANES

Podolets A.A.

*Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir,
e-mail: aleksei_podolec@mail.ru*

In this article, the research conducted by modifying the polyurethane binder polymethylphenylsiloxanes to improve performance properties of the polymer materials. The possible mechanisms of interaction of PU-polyurethane binder and polimetilfenilsilok-san having a reactive group in the side chain. Research, carried out by means of infrared spectroscopy showed that the modified material is actually a mixture of the two polymers formed by simple mechanical mixing. Experimental studies have shown that you add, of polymethylphenylsiloxane increases the curing composition. One-to additive of up to 5 % modifier did not significantly affect the hardness of the binder. It was found that with the addition of 2 % polimetilfenilsiloksana there is a strong hydrophobic effect that can significantly reduce water absorption Modi-tified the polymer composition. It was noted that the introduction of polimetilfenilsiloksana enhances the effect of self-extinguishing, which is important in the production of non-flammable polymer building materials.

Keywords: polyurethane, silicon, polymer, binding, prepolymer

Полимерные композиции на основе полиуретанового связующего представляют большой интерес для многих отраслей промышленности, так как они обладают большим спектром ценных потребительских свойств. В то же время они обладают и рядом существенных недостатков, свойственных многим полимерным материалам, таких как повышенная горючесть, водопоглощение и недостаточная прочность при высоких температурах. В ряде опубликованных работ [3–5] рассматривались композиции на основе полиуретановых и других полимерных связующих, модифицированные алкоксисиланами. Имея повышенную влагоустойчивость, эти композиции в то же время сохраняли высокую горючесть и относительно низкую адгезию ко многим материалам.

Для решения данной проблемы в качестве модификаторов предлагается использовать полиорганосилоксаны, содержащие реакционноспособные группы. При такой модификации можно получить полимерные композиции в виде блок-сополимеров, взаимопроникающих сеток или простых смесей.

Как показывают практические исследования, композиционные материалы с полиорганосилоксановыми связующими и органическими полимерами модифицированными силиконом, обладают не только хорошей термостойкостью, но и устойчивостью к ультрафиолету, к атмосферной влажности за счет гидрофобного эффекта, возникающего в результате модификации [6–7].

Целью данной работы является исследование эксплуатационных свойств однокомпонентной полиуретановой композиции

при модификации ее полиорганосилоксаном и, в частности, полиметилфенилсилоксаном.

Материалы и методы исследования

В данной работе использовался полиуретановый преполимер на основе полиизоцианата и полиэфира, синтезированного на основе глицерина, окиси этилена и окиси пропилена. Готовый преполимер содержал 19% несвязанных NCO-групп и имел вязкость 4600 мПа·с. Такой преполимер обеспечивает оптимальные свойства при отверждении. Высокая концентрация сегментов твердых молекул в структуре полиизоцианата и способность к кристаллизации полиизоцианата придают связующему дополнительную твердость и тем самым повышают его износостойкость [2].

В качестве модификатора использовался полиметилфенилсилоксан с реакционноспособными гидроксильными группами в боковой цепи. Полиметилфенилсилоксан в отвержденном состоянии проявляет высокую термическую стабильность (до 300°C) и низкую поглощаемость атмосферной влаги. В то же время в используемом полиметилфенилсилоксане сегменты макромолекулы достаточно подвижны по отношению друг к другу [10].

Образующиеся химические связи анализировались при помощи инфракрасной спектроскопии. Водопоглощение определяли по ГОСТ 2678-94, краевой угол смачивания по ГОСТ 7934 2-74, адгезию к стеклянной пластине по ГОСТ 28574-90, воспламеняемость по ГОСТ 21207-81.

Приготовление полимерной композиции для получения образцов проводили в стандартных условиях при температуре +20°C и относительной влажности воздуха 75%. Перемешивание компонентов проводили в специальном смесителе в течение 5 минут. После этого готовили образцы в соответствии с требованиями вышеприведенных ГОСТов.

Результаты исследования и их обсуждение

В начале исследования рассматривались возможные пути взаимодействия полиуретанового связующего и полиметилфенилсилоксана, имеющего гидроксильные группы в боковой цепи. Возможны несколько вариантов. Первый вариант, когда в процессе реакции возникает, вероятно, материал, состоящий из трехмерных сетчатых молекул, где макромолекулы полиуретана соединены с органическим силиконом. При этом группы изоцианата могут реагировать с гидроксильными группами силоксана. Вторым вариантом, когда происходит обычное отверждение полиуретанового преполимера под действием атмосферной влаги. Процесс обычно сопровождается протеканием большого количества побочных реакций между полиизоцианатом и водой, карбамидом и уретановыми группами и т.д. [10].

Образующиеся структуры в значительной степени зависят от того, как скорости различных процессов реакции соотносятся друг с другом. Максимальную скорость среди побочных реакций имеет реакция

отверждения группы NCO полиуретанового преполимера с молекулами воды воздуха.

С целью проверки предположения о наличии Si–O–C-связей, возможно возникающих при взаимодействии реакционноспособных групп преполимера и модификатора, были проведены исследования при помощи инфракрасной спектроскопии.

Сравнение ИК-спектра композиций на основе модифицированного полиметилфенилсилоксаном полиуретана и немодифицированного показало, что модифицированный материал фактически является смесью двух полимеров, образующихся при простом механическом смешении, так как области поглощения немодифицированного полиуретана и модификатора сохраняются в модифицированной полимерной композиции, а появления новых пиков не наблюдается.

Введение модификатора полиметилфенилсилоксана несомненно приведет к изменению процессов отверждения и изменению физико-механических свойства полимерного связующего, как, например, относительной твердости пленки. Экспериментальные исследования показали, что добавление полиметилфенилсилоксана увеличивает время отверждения (рис. 1). Однако добавка до 5% модификатора существенно не влияет на твердость связующего (кривая 2). При добавке модификатора более 10% относительная твердость полимерной пленки снизилась на 25% (кривая 3).

Снижение скорости отверждения при введении в полиуретан модификатора полиметилфенилсилоксана связано скорее всего с простым разбавлением композиции и, как следствие, возникающими затруднениями в протекании химических реакций в полиуретане.

Следует отметить, что при модификации полиуретана полиметилфенилсилоксаном наблюдается сильный гидрофобный эффект. Как показали исследования, этот эффект наблюдается уже при добавке 2% полиметилфенилсилоксана. Кроме того, модификация полиуретанового связующего полиметилфенилсилоксаном влияет не только на краевой угол смачивания, но и на абсорбцию воды. Так, добавка 7% полиметилфенилсилоксана приводит к образованию модифицированного материала, который по сравнению с немодифицированным полиуретаном имеет в два раза меньшее водопоглощение.

Одним из важнейших параметров полимерного связующего является его адгезия к подложке. В качестве характеристики адгезионных свойств использовался показатель прочности при отрыве от стеклянной подложки.

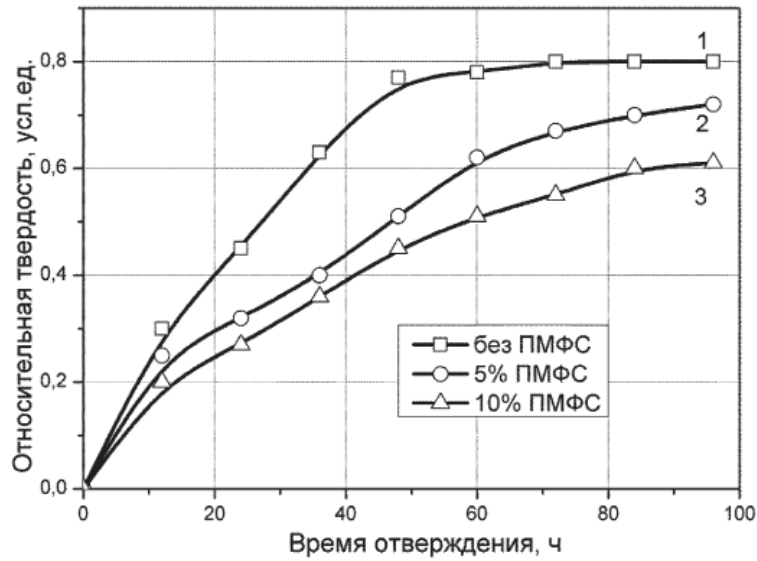


Рис. 1. Зависимость относительной твердости полиуретановой композиции от времени отверждения

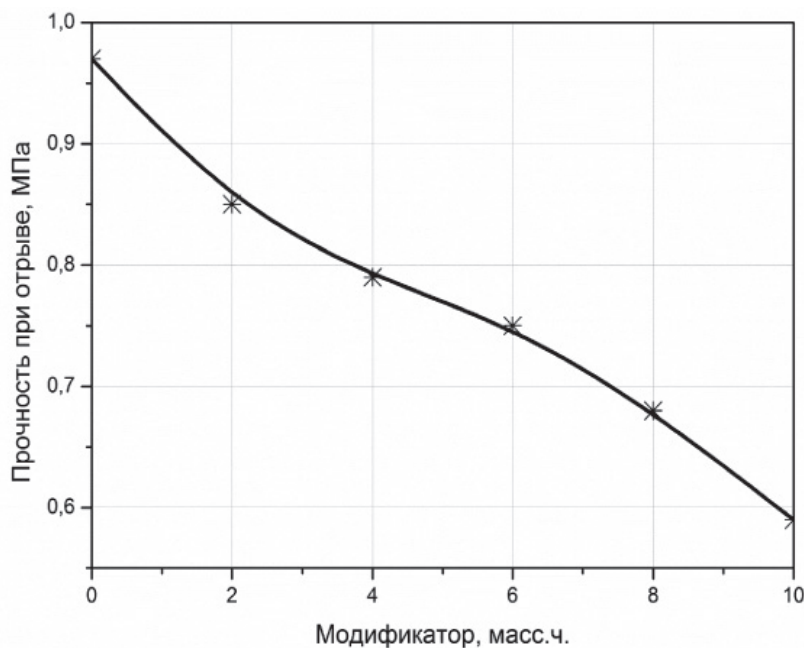


Рис. 2. Зависимость прочности при отрыве от содержания полиметилфенилсилоксана

Избыток полиорганосилоксана может привести к снижению адгезионной прочности. На рис. 2 приведена зависимость прочностных характеристик исследуемой композиции при отрыве от стеклянной подложки. В отличие от равномерно сетчатого и плотно уложенного немодифицированного полиуретана добавка полиметилфенилсилоксана приводит к образованию развитой структуры. Такая структура не способствует

плотной укладке макромолекулы [1, 9]. При этом увеличение краевого угла смачивания и поверхностного натяжения влияет на адгезию к подложке. Соответственно повышение содержания полиметилфенилсилоксана в композиции приводит к снижению сцепления с поверхностью подложки. В таблице приведены основные характеристики связующего до и после добавки модификатора.

Основные характеристики модифицированного и немодифицированного полиуретана

Параметр	До модификации полиметилфенилсилоксаном	После модификации полиметилфенилсилоксаном	
		5 %	10 %
Относительная твердость покрытия, условные единицы	0,8	0,72	0,61
Время остаточного горения, с	Сгорает полностью	8	5
Влагопоглощение, %	0,36	0,25	0,18
Прочность при отрыве, МПа	0,97	0,78	0,59
Краевой угол смачивания, град	84	108	121

Выводы

При введении в полиуретановое связующее полиметилфенилсилоксана наблюдается сильный гидрофобный эффект, приводящий к повышению краевого угла смачивания, значительному снижению влагопоглощения. Введение полиорганосилоксана приводит к незначительному снижению адгезионных и прочностных характеристик, при этом введение модификатора значительно усиливает эффект самозатухания, что особенно важно при производстве негорючих полимерных строительных материалов и изделий.

Список литературы

1. Долوماتов М.Ю., Тимофеева М.Ю. Теория адгезии макромолекулярных соединений и ее практическое использование // Пластические массы. – 2009. – № 3. – С. 45–47.
2. Куркин А.И. Влияние природы полиола на основные свойства полиэфируретандиолов / А.И. Куркин, А.В. Куликов // Строительные материалы. – 2008. – № 6. – С. 20–21.
3. Чухланов В.Ю., Колышева Н.А. Новые полимерные связующие на основе олигонипериленистирола и алкоксисиланов // Пластические массы. – 2007. – № 6. – С. 15.

4. Чухланов В.Ю., Ионова М.А. Однокомпонентная полиуретановая композиция, модифицированная тетраэтоксисиланом // Пластические массы. – 2012. – № 7. – С. 10–13.

5. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.В. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 12. – С. 52–55.

6. Чухланов В.Ю., Алексеенко А.Н. Применение синтактных пенопластов с кремнийорганическими связующими в строительстве // Строительные материалы. – 2001. – № 6. – С. 26–27.

7. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Связующие для радиопрозрачных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы модифицированной алкоксисиланами // Материаловедение. – 2015. – № 6. – С. 31–36.

8. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне // Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. – № 3. – С. 6–10.

9. Prabu M.A. Mechanical and electrical studies of silicene modified polyurethane-epoxy intercrosslinked networks // Polymer Journal. – 2004. – Vol. 36. – № 10. – P. 848–855.

10. Sykes P. A guidebook to mechanism in organic chemistry. – New York: Longman Scientific & Technical, – 1991. – 247 p.