https://doi.org/10.15407/polymerj.42.04.269
УДК 668.3:678.01

В. В. ДАВИДЕНКО,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-0771-2679
e-mail: vdavid036@ukr.net
Г. П. СИРОВЕЦЬ,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-7419-8393

ТЕРМОФІЗИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ

Вивчені поліуретанові композиції, наповнені різними типами гіпсу. Встановлено, що напівводний гіпс у полімерній матриці не перетворюється з часом на двоводний. Це свідчить про те, що, по-перше, в полімерній матриці не утворюються зв'язані пори; по-друге, полімерна матриця формує щільний поверхневий шар, який перешкоджає дифузії водяної пари до наповнювача. Температура склування отриманих композицій не залежить від концентрації гіпсу і практично не залежить від способу введення наповнювача, але істотно залежить від кратності сканування.

Ключові слова: *поліуретанові композиції, напівводний гіпс, двоводний гіпс, температура склування.*

Вступ

Наноструктуровані полімерні системи – новий клас композиційних матеріалів [1–5]. Встановлено [6, 7], що наповнення полімерної матриці мінеральним наповнювачем впливає на механізм формування сітчастих полімерів. Це проявляється в особливостях утворення структур сітки як поблизу поверхні, так і в об'ємі полімерної матриці. Взаємодія полімеру з поверхнею твердого тіла (субстратом, наповнювачем тощо) обмежує рухливість полімерних ланцюгів, що, фактично, еквівалентно утворенню додаткових фізичних вузлів полімерної сітки. Наявність границі поділу може спричинити як збільшення середньої кількості фізичних вузлів сітки, так і її зменшення внаслідок зменшення кількості зв'язків типу полімер–полімер, а це впливає на величину адгезійної міцності композиційного матеріалу, якщо його використовують як адгезив [7].

Раніше було показано, що рідке скло й водну суспензію гіпсу можна використовувати як наповнювач і водночас як отверджувач для реакційноздатних олігомерів, що містять кінцеві ізоціанатні групи [1, 6]. Іншим шляхом отримання таких композицій може бути введення в реакційноздатний олігомер водного розчину будь-якої розчинної солі. Під час твердіння вода витрачається на полімеризацію олігомеру, що з часом спричиняє кристалізацію солі в об'ємі полімерної матриці. Такий спосіб введення наповнювача (в рідкому стані) полегшує процес наповнення в'язкої матриці порівняно зі звичайним способом. Ще однією перевагою такого способу отримання композиційного

Цитування: Давиденко В.В., Сировець Г.П. Термофізичні особливості наноструктурованих полімерних систем на основі поліуретанів *Полімерний журнал.* 2020. **42**, № 4. С. 269—276. https://doi.org/10.15407/polymerj.42.04.269

Таблиця. **Склад досліджуваних композицій**

Композиція	Вміст гіпсу, %	Вміст води, %
ПУ100	–	–
ПУС100НГ10	6,10	2,42
ПУ100СНГ25	13,98	5,42
ПУ100СНГ50	24,53	10,28
ПУ100СНГ75	32,77	14,66
ПУ100СНГ100	39,39	18,46
ПУ100СДГ10	6,10	3,38
ПУ100СДГ25	13,98	6,89
ПУ100СДГ50	24,53	14,89
ПУ100СДГ75	32,77	20,79
ПУ100СДГ100	39,39	25,93
ПУ100СГ10	6,10	–
ПУ100СГ25	13,98	–
ПУ100СГ50	24,53	–
ПУ100СГ75	32,77	–
ПУ100СГ100	39,39	–
ПУ100Вода10	–	3,38
ПУ100Вода25	–	6,89
ПУ100Вода50	–	14,89
ПУ100Вода75	–	20,79
ПУ100Вода100	–	25,93

матеріалу є утворення під час кристалізації нової високоенергетичної поверхні твердої фази, що може поліпшувати суміщення (адгезію) полімерної матриці з наповнювачем. Кристалізація під час твердіння олігомеру сприяє утворенню частинок наповнювача з високою питомою поверхнею, що також поліпшує взаємодію полімерної матриці з наповнювачем і, таким чином, підвищує фізико-механічні властивості композиції. При наповненні полімерної матриці дисперсним мінеральним наповнювачем фізико-механічні властивості наповнених композицій залежать від хімічної природи наповнювача, його концентрації, розміру частинок, питомої поверхні тощо [8]. За інших однакових умов велику роль відіграють технологічні фактори, способи суміщення твердих частинок мінерального наповнювача з в'язкою полімерною матрицею. Тому принципово новим є введення такого мінерального наповнювача, який на стадії суміщення з полімерною матрицею перебуває в рідкому (в'язкому) агрегатному стані, а його перехід у твердий стан відбувається після завершення або одночасно з процесом формування виробу. Перехід наповнювача з рідкого стану в твердий за цих умов дає додатковий зміцнювальний ефект. Як наповнювачі такого типу можна використовувати практично всі відомі мінеральні системи, здатні тверднути при змішуванні з водою.

Матеріали та методи

Як наповнювачі було використано напівводний гіпс $CaSO_4 \cdot ½H_2O$, і для порівняння – інертний двоводний гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, які вводили у вигляді водних суспензій з вмістом води 35 %, а також сухий порошок напівводного гіпсу. Як полімерну матрицю використовували форполімер з кінцевими ізоціанатними групами. Для таких поліуретанів (ПУ) вода є отверджувачем (стехіометричне співвідношення становить приблизно 2 г води на 100 г форполімеру). Вода також необхідна для переходу (гідратації) напівводного гіпсу (НГ) у двоводний гіпс (ДГ).

Теоретично для гідратації НГ з утворенням ДГ необхідно 18,6 % води з розрахунку на масу в'яжучої речовини [9]. На відміну від суспензії двоводного гіпсу (СДГ), суспензія напівводного гіпсу (СНГ) з часом твердне й утворює "структурний каркас" у полімерній матриці, що істотно впливає на релаксаційну поведінку композиційного матеріалу [10]. Сухий порошок напівводного гіпсу (СГ) вводили в олігомери традиційним способом. Склад композицій наведено в таблиці. Сухий гіпс і водні суспензії гіпсу за концентрацій, зазначених у таблиці, вводили в форполімер з кінцевими ізоціанатними групами, який отримували шляхом взаємодії олігооксипропіленгліколю ММ 1000 та 2,4-2,6- толуїлендіізоціанату за співвідношення функціональних груп NCO:OH = 2:1. Після перемішування з композицій отримували плівки для подальших досліджень.

Композиції формували за кімнатної температури й витримували перед дослідженням протягом 2–3 міс. Властивості композицій порівнювали з ненаповненими поліуретанами, отриманими двома способами – твердненням під дією вологи повітря і під дією води, яку вводили в форполімер.

Теплофізичні характеристики визначали методом ДСК на калориметрі Q2000 TA Instrument з модуляцією теплового потоку. Швидкість нагрівання в діапазоні температур від -90 до +200 °С становила 5 °С/хв. Для зменшення впливу термічної та технологічної передісторії на теплофізичні властивості зразка сканування виконували двічі.

Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1 наведено термограми поліуретану, отвердненого під дією різної кількості води. Як видно, отриманий поліуретан має температуру склування, яка практично не залежить від кількості води. Також теплофізичні характеристики поліуретану не змінюються залежно від кратності нагрівань. Отже, при отвердненні поліуретанового олігомеру водою ми отримуємо полімерний матеріал зі стабільними теплофізичними характеристиками.

На рис. 2 наведено термограми поліуретану, наповненого СДГ. На відміну від ненаповненого поліуретану, на термограмах першого сканування (а) з'являються піки ендотермічного теплового ефекту, пов'язані з втратою гіпсом води (дегідратацією) за температури 115–170 °С, що призводить до утворення зневодненого напівгідрату кальцію. З термограми ДГ була розрахована кількість тепла, яке поглинається при утворенні зневодненого напівгідрату кальцію. Обчислений тепловий ефект становить 482,2 Дж/г, що близько до теоретичної величини 484,7 Дж/г [9]. З даних гравіметричного аналізу визначено точну кількість наповнювача в композиції, що дало змогу розрахувати теоретичну залежність теплового ефекту від концентрації наповнювача і порівняти її з експериментальною. На термограмах другого сканування (б) ендотермічний тепловий ефект відсутній, тобто під час першого сканування весь гіпс перетворюється на зневоднений напівгідрат кальцію. На відміну від ненаповненого

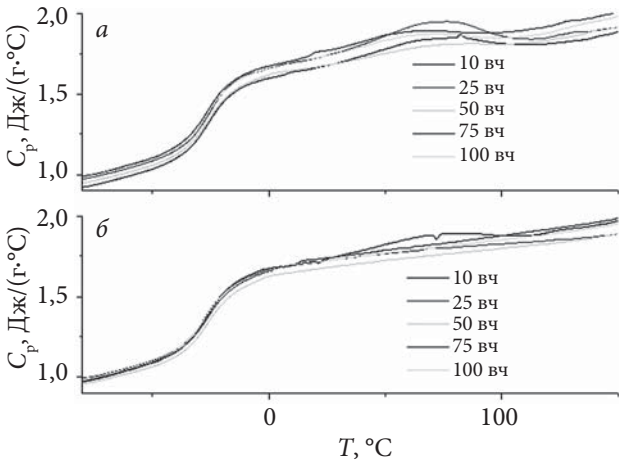

Рис. 1. Термограми першого (*а*) і другого сканування (*б*) ненаповненого ПУ з різною кількістю води

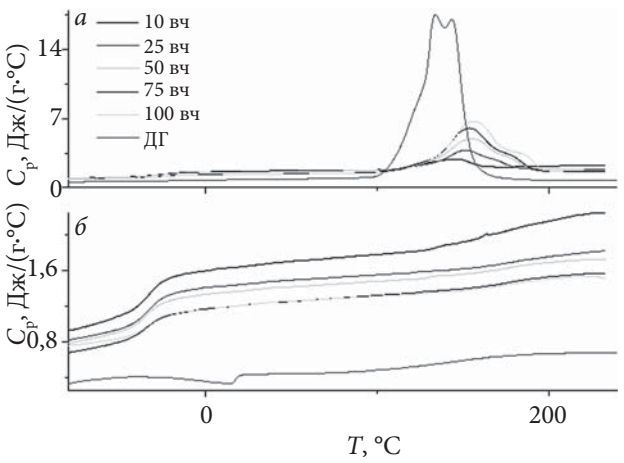

Рис. 2. Термограми першого (*а*) і другого сканування ПУ (*б*), наповненого різною кількістю СДГ

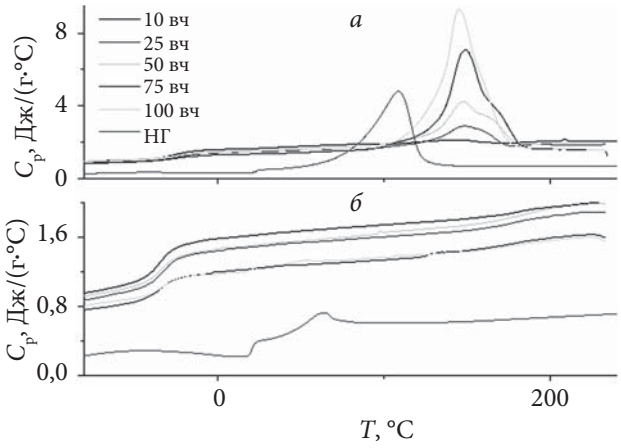

Рис. 3. Термограми першого (*а*) і другого сканування ПУ (*б*), наповненого різною кількістю СНГ

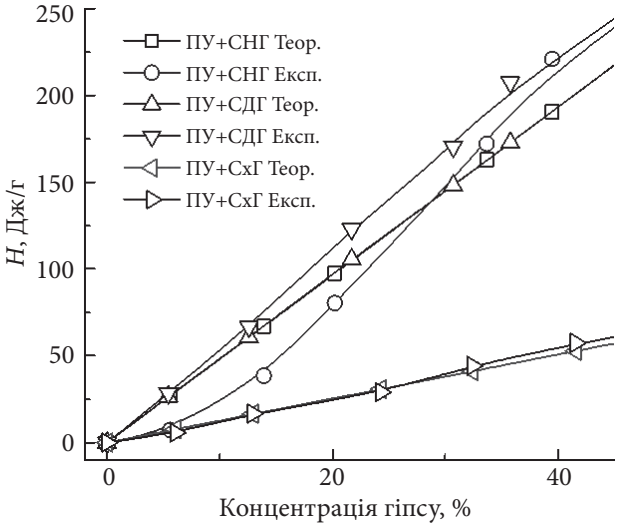

Рис. 4. Криві теоретичної та експериментальної залежності ендотермічного теплового ефекту дегідратації гіпсу в поліуретановій композиції від концентрації наповнювача для різних способів введення гіпсу в полімер

ПУ криві термограм утворюють три групи: 10, 25–50 і 75–100 вч, які відрізняються тепловими характеристиками.

На рис. 3 наведено термограми поліуретану, наповненого СДГ. З рисунка видно, що, як і в ПУ, наповненому СДГ (рис. 2), спостерігаються такі ж відмінності від ненаповненого ПУ. Обчислений тепловий ефект становить 126,7 Дж/г.

На рис. 4 наведено криві теоретичної та експериментальної залежності ендотермічного теплового ефекту дегідратації гіпсу в поліуретановій композиції від концентрації наповнювача для різних способів введення гіпсу в полімер.

При наповненні поліуретану СНГ напівводний гіпс переходить у двоводний гіпс одночасно з формуванням полімерної матриці, тому теоретичні залежності величини ендотермічного теплового ефекту дегідратації для СНГ і СДГ збігаються та лінійно залежать від кількості наповнювача в композиції. Теоретична залежність для СГ також лінійна, але відрізняється від таких для суспензій гіпсу. Експериментальна залежність ендотермічного теплового ефекту для СГ збігається з теоретичною, з чого можна зробити висновок, що НГ у полімерній матриці не перетворюється з часом у ДГ. Це свідчить про те, що, по-перше, в полімерній матриці не утворюються зв'язані пори; по-друге, полімерна матриця утворює щільний поверхневий шар, який перешкоджає дифузії водяної пари до наповнювача.

Експериментальна залежність ендотермічного теплового ефекту дегідратації СДГ практично співпадає з теоретичною і є лінійною. Експериментальна залежність ендотермічного теплового ефекту дегідратації для СНГ не лінійна і не співпадає з теоретичною. Для малих кількостей СНГ у композиції величина теплового ефекту відповідає таким величинам для СГ. Зі збільшенням концентрації СНГ величина теплового ефекту зростає порівняно з СГ і для великих концентрацій дорівнює величині теплового ефекту СДГ. Раніше було показано [10, 11], що швидкість реакції утворення поліуретану набагато більша за швидкість переходу напівводного гіпсу в двоводний. Введення малих концентрацій СНГ спричиняє конкуренцію двох процесів за участю води: реакції полімеризації та процесу утворення двоводного гіпсу. Оскільки швидкість реакції утворення ПУ набагато більша, ніж швидкість гідратації гіпсу, вся вода з суспензії витрачається переважно на утворення ПУ і напівводний гіпс не переходить у двоводний. За концентрації суспензії (відповідно й води) вище стехіометричного співвідношення реакції утворення ПУ в системі залишається надлишок води, який витрачається на гідратацію частини гіпсу. Гідратація всієї кількості гіпсу в композиції відбувається тільки за концентрації суспензії

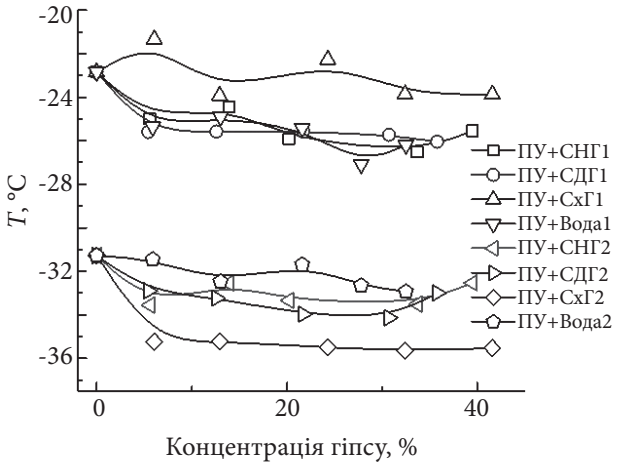

Рис. 5. Криві залежності температури склування наповнених композицій від концентрації наповнювача для різних типів наповнювачів та способу введення гіпсу в композицію, для першого та другого сканування

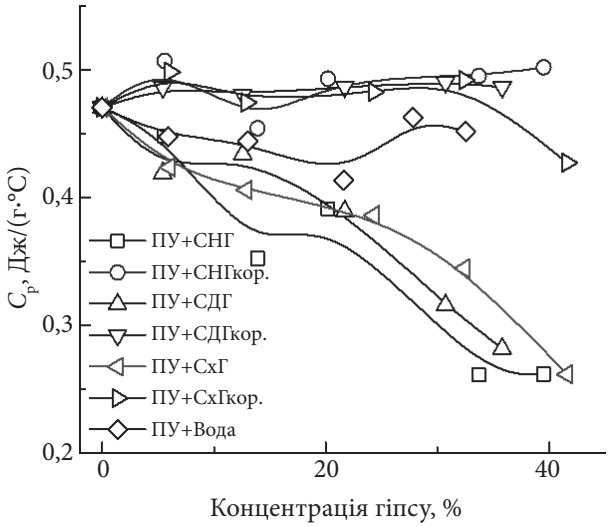

Рис. 6. Криві залежності величини стрибка теплоємності при склуванні (ΔC_p) і ΔC_p, корегованого на кількість полімеру в наповнених композиціях, від концентрації наповнювача для різних типів наповнювачів і способів введення гіпсу в композицію для першого сканування

НГ понад 30 %. За таких умов величина ендотермічного теплового ефекту відповідає теоретичному та експериментальному значенням для суспензії ДГ. Як і для СГ, у композиції не утворюються зв'язані пори і формується щільний шар полімеру, який перешкоджає доступу водяної пари до поверхні НГ і унеможливлює гідратацію гіпсу.

На рис. 5 наведено криві залежності температури склування наповнених композицій від концентрації наповнювача для різних типів наповнювачів та способів введення гіпсу в композицію.

Теплофізичні характеристики композицій (температуру склування, стрибок теплоємності при склуванні) вивчали методом ДСК. Залежність температури склування (T_{g1}, T_{g2}) отримано з термограм теплового потоку відповідних композицій.

Температура склування при першому та другому нагріванні практично не змінюється зі збільшенням кількості наповнювача для всіх вивчених композицій. Всі зразки мають T_{g1} у діапазоні від –25 до –26 °C при першому нагріванні і T_{g2} в діапазоні від -32 до -34 °C при другому нагріванні. Істотною зміною є зниження T_g з приблизно -25 для першого сканування до -33 °C для другого. Це свідчить про нерівноважний стан сформованої полімерної матриці. При першому нагріванні відбувається відпалювання внутрішніх напружень, перерозподіл фізичних зв'язків, збільшення вільного об'єму в системі і, як наслідок, підвищення гнучкості полімерних ланцюгів та зниження T_g [12–14].

Значення T_g композицій, отримані з термограм першого сканування, практично збігаються з T_{g1} ненаповненого ПУ, крім компози-

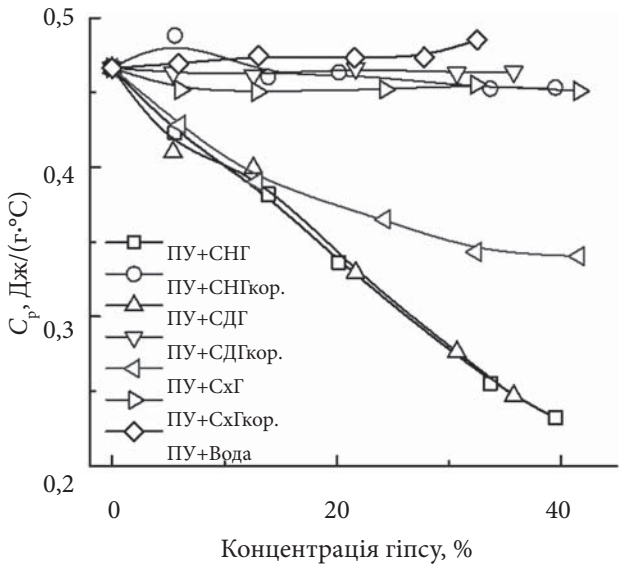

Рис. 7. Криві залежності величини стрибка теплоємності при склуванні (ΔC_p) і ΔC_p, корегованого на кількість полімеру в наповнених композиціях, від концентрації наповнювача для різних типів наповнювачів і способів введення гіпсу в композицію для другого сканування

цій, які містять СГ, для них температура T_{g1} помітно вища. Значення температури склування композицій, отримані з термограм другого сканування (T_{g2}), більшою мірою залежать від типу та способу введення наповнювача. Причому T_g композицій СГ, на відміну від першого сканування, має величину T_{g2} нижчу, ніж T_{g2} інших композицій.

Наповнення полімерної матриці будь-яким наповнювачем призводить до того, що частину об'єму отриманого матеріалу, пропорційну концентрації наповнювача, займає наповнювач, а іншу частину – полімерна матриця. Отже об'єм композиції становить суму об'ємів наповнювача та полімерної матриці. Вага композиції, відповідно, становить суму ваги наповнювача та полімеру. Вага й об'єм характеризують кількість речовини, на відміну від температури, яка характеризує середню кінетичну енергію частинок макроскопічної системи і не залежить від кількості речовини. Стрибок теплоємності при склуванні (ΔC_p) (рис. 6) є різницею величин теплоємності аморфного матеріалу в рідкому і твердому стані і вимірюється в Дж/(г·°С). Теплоємність наповненого матеріалу є адитивною величиною теплоємності наповнювача і полімерної матриці відповідно, адитивною величиною буде й стрибок теплоємності при склуванні. Тобто величина ΔC_p визначається кількістю полімерної матриці в композиції за умови, що наповнювач не має теплових переходів у діапазоні температур склування полімерної матриці. З рис. 1–3 видно, що в діапазоні температур склування наповнювач не має термодинамічних переходів, отже, не впливає на величину ΔC_p при склуванні. Значення ΔC_p при склуванні полімерної матриці (рис. 6) закономірно монотонно зменшується зі збільшенням концентрації наповнювача і, відповідно, зменшенням кількості полімерної матриці в композиції. Для оцінки впливу наповнювача на теплофізичні характеристики полімерної матриці необхідно скорегувати величину ΔC_p при склуванні на кількість полімерної частини в композиції. Кореговані величини ΔC_p (рис. 6) слабо залежать від кількості, типу та способу введення наповнювача, що свідчить про схожі теплофізичні та фізико-хімічні (ступінь зшивання) властивості полімерної матриці. Необхідно зазначити, що величина ΔC_p при склуванні для першого сканування наповнених композицій вища, ніж для ненаповненого поліуретану. Це можна пояснити технологічною передісторією матеріалу, який перебуває в нерівноважному стані з високим рівнем внутрішніх напружень.

На рис. 7 наведено криві залежності ΔC_p і корегованої залежності ΔC_p для другого сканування.

Після відпалювання внутрішніх напружень (друге сканування) і перерозподілу фізичних зв'язків ми отримуємо якісно іншу картину (рис. 7). Величини ΔC_p при склуванні, як і для першого сканування, монотонно зменшуються зі зростанням концентрації наповнювача. На відміну від першого сканування, маємо однакові величини ΔC_p для СНГ і СДГ та відмінні для СГ, особливо для великих концентрацій наповнювача. Величина ΔC_p ненаповненого ПУ більша, ніж наповненого. Кореговані величини ΔC_p більшою мірою залежать від типу та способу введення наповнювача, ніж отримані при першому скануванні. Як і для першого сканування, величина ΔC_p слабо залежить від концентрації наповнювача.

Висновки

Напівводний гіпс у полімерній матриці не перетворюється з часом у двоводний. Це свідчить про те, що в полімерній матриці, по-перше, не утворюються зв'язані пори, а по-друге, полімерна матриця утворює щільний поверхневий шар, який перешкоджає дифузії водяної пари до наповнювача. Швидкість реакції утворення поліуретану набагато більша, ніж швидкість переходу напівводного гіпсу у двоводний. Введення малих концентрацій суспензії напівводного гіпсу призводить до конкуренції двох процесів за участю води: реакції полімеризації та процесу утворення двоводного гіпсу. Оскільки швидкість реакції утворення поліуретану набагато більша, ніж швидкість гідратації гіпсу, то вся вода з суспензії витрачається переважно на утворення поліуретану і напівводний гіпс не переходить у двоводний.

Температура склування отриманих композицій не залежить від концентрації гіпсу і практично не залежить від способу введення наповнювача, але істотно залежить від кратності сканування (відпалювання внутрішніх напружень). Величини стрибка теплоємності

мають тенденцію до зниження з ростом концентрації наповнювача, але більшою мірою залежать від способу введення наповнювача. Для отримання стабільних характеристик матеріалу необхідно проводити відпалювання внутрішніх напружень.

REFERENCES

1. *Ishchenko S.S., Pridatko A.B., Lebedev E.V.* Rastvorimyye silikaty v reaktsiyakh s izotsianatami. Vysokomol. soyed. ser. A. 1995. **37**, no. 7: 1125–1129.
2. *Yshchenko S.S., Lebedev Ye.V.* Khimichna, atmosferna ta radiatsiina stiikist orhanomineralnykh polimernykh kompozytiv. Ukr. khim. zh., 2001, **67**, no. 8: 116–119.
3. *Davidenko V.V., Nesterov A.A., Lebedev E.V.* Mekhanicheskiye svoystva kompozitsiy. soderzhashchikh strukturiruyushchiysya napolnitel. Dopovidi Natsionalnoyi Akademii Nauk, 2005, no. 11: 129–133.
4. *Davidenko V.V., Nesterov A.A., Lebedev E.V.* Relaksatsionnoye povedeniye kompozitsiy. soderzhashchikh strukturiruyushchiysya napolnitel. Polimerniy zhurnal. 2005, **27**, no. 3: 139–142.
5. *Davidenko V.V., Kuksin A.N., Lebedev E.V.* Kinetika formirovaniya i vyazkouprugiye svoystva sistemy poliuretan – neorganicheskiy strukturiruyushchiysya napolnitel. Dopovidi Akademiyi nauk Ukraini, 2003, no. 9: 144–149.
6. *Lipatov Yu.S.* Fiziko-khimiya napolnennykh polimerov. Kiyev: Nauk. dumka, 1967: 234.
7. *Liptova T.E.* Kataliticheskaya polimerizatsiya oligomerov formirovaniye polimernykh setok. Kiyev: Nauk. dumka, 1974: 208.
8. *Nielsen L.E.* Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. J. of Applied Polymer Science, 1966, **10**, no. 1: 97–103. https://doi.org/10.1002/app.1966.070100107
9. *Volzhenskiy A.V.* Mineralnyye vyazhushchiye veshchestva. M.: Stroyizdat, 1986: 464.
10. *Davidenko V.V., Kuksin A.N., Lebedev E.V.* Kinetika formirovaniya i vyazkouprugiye svoystva sistemy poliuretan – neorganicheskiy strukturiruyushchiysya napolnitel. Dopovidi Natsionalnoyi Akademii Nauk, 2003, no. 9: 144–149.
11. *Davydenko V.V.* Kinetychni osoblyvosti tverdinnia systemy poliuretan – sulfat kaltsiiu. Polimernyi zhurnal, 2009, **31**, no. 3: 131–136.
12. *Lipatov Yu.S., Kercha Yu.Yu., Sergeyeva L.M.* Struktura i svoystva poliuretanov. Kiyev: Nauk. dumka, 1970: 279.
13. *Sargsyan S., Tonoyan A., Davtyan S., Schick C.* The amount of immobilized polymer in PMMA SiO_2 nanocomposites determined from calorimetric data. E. Polym. J, 2007, **43**, no. 8: 3113–3127. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.011
14. *Schroter K.* Glass transition of heterogeneous polymeric systems studied by calorimetry. J. Therm. Anal. Calorim., 2009, 98: 591–599. https://doi.org/10.1007/s10973-009-0269-z

Received 23.06.2020

V.V. Davydenko,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shosse, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: vdavid036@ukr.net
G.P. Serovetz,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shosse, Kyiv, 02160, Ukraine

THERMOPHYSICAL FEATURES OF NANOSTRUCTURED POLYMER SYSTEM BASED ON POLYURETHANE

Polymer systems containing nanoparticles are new class of polymer composite materials. Polymer matrix filling influences on network polymer structure forming mechanism. The filler influence appears in formation features of the network structure both near the filler surface and in polymer matrix volume. Polymer solid surface (filler, substrate, etc.) interaction results in polymer chains movement restriction, that in fact is equivalent of additional polymer network physical knots formation. The polymer – filler interface presence may lead to both increasing of physical polymer knots average amount and decreasing it because of decreasing the polymer –polymer type physical bonds amount. This in turn determines strength of the polymer composite value. Polyurethane composite filled with different type of gypsum has been studied. The semi-aquatic gypsum (water suspension and dry powder) and two-aquatic gypsum water suspension were used as the filler. The polyurethane oligomer was used as reactive polymer matrix. Thermal-and-physical properties of polymer composites were studied by differential scanning calorimetry. It is found that the semi-aquatic gypsum does not transform in two-aquatic gypsum within polymer matrix during observation time. Evidently, the first – the polymer matrix doesn't have continues pores and the second – the polymer matrix forms dense surface layer that hinders the diffusion of water vapor to the filler. Obtained polymer compositions glass temperature shows weak dependence on gypsum concentration and method of gypsum filling, but shows strong dependence on heating multiplicity. Polymer composition change in heat capacity upon glass transition value ΔC_p decreases with filler concentration increases and strongly depends on filling process. To obtain stable material properties the annealing of internal strength is needed to carry out.

Key words: polymer composite materials, semi-aquatic gypsum, two-aquatic gypsum, glass temperature.