

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА НАНОДИСПЕРСНЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

Е. В. Волоскова, В. А. Полубояров, Ф. К. Горбунов, Т. И. Гурьянова, О. В. Андриюшкова, А. И. Гончаров

В работе рассматривали варианты модификации пенополиуретанов керамическими наночастицами. Основной целью такого модифицирования было получение пенополиуретана, удовлетворяющего по физико-механическим свойствам (прочность, стойкость к изгибам, к истиранию, оптимальной твердости) для изготовления протезов стоп. У модифицированного пенополиуретана определялись такие важные свойства, как плотность, твердость, прочность и удлинение при разрыве, а также стойкость к абразивному истиранию. В результате работы были выявлены общие закономерности изменения свойств пенополиуретанов в зависимости от наполнителя (его вида, времени механохимической обработки и содержания).

The variants of polyurethane modification with ceramic nanoparticles have been discussed in the work. The main purpose of such modification has been to produce polyurethane which satisfies such physical and mechanical properties as strength, bending strength, abrasion strength, and optimal hardness and can be used to manufacture foot prosthesis. Such important properties as density, hardness, strength, tensile elongation and abrasion resistance have been determined for modified polyurethane. General regularities of the change of polyurethane properties depending on the filler (its type, time of mechanochemical treatment and composition) have been established as a result of the work.

Ключевые слова: модифицирование пенополиуретана, механохимическая обработка, керамические наночастицы, ортопедия.

Введение. Постоянно растущие требования по улучшению эксплуатационных и эстетических свойств ассортимента подошвенных материалов ортопедического назначения вызвали настоятельную необходимость создания искусственных материалов, приближающихся по свойствам к натуральной коже и даже заменяющие некоторые части тела человека. Такие материалы усилиями ученых многих стран были созданы – это материалы на основе полиуретанов.

Полиуретаны относятся к числу тех немногих полимеров, у которых можно направленно регулировать число поперечных связей, гибкость полимерных молекул и характер межмолекулярных взаимодействий. Это дает возможность получать из полиуретанов самые разнообразные материалы – синтетические волокна, термоактивные покрытия и пластмассы, твердые, мягкие эластомеры и главным образом пенополиуретаны, как жесткие, так и мягкие [1 – 3].

Важным преимуществом пенополиуретанов является то, что они могут имитировать древесину, пробку, резину. Основными потребителями эластичных пенополиуретанов являются мебельная промышленность, транспорт (прежде всего автомобилестроение), обувная промышленность, медицина, пищевая промышленность, сельское хозяйство, горнообогатительная промышленность. Жесткие пенополиуретаны являются одним из наиболее распространенных строительных материалов. Эти легкие, но достаточно прочные пенопласты обладают очень низкой теплопроводностью, малой проницаемостью, высокой адгезией к металлу, штукатурке и древесине. Их также используют для изоляции холодильных камер, утепления жилых зданий, теплоизоляции трубопроводов, промышленных и административных зданий [1 – 3].

Целью работы являлось изучение изменения свойств пенополиуретанов в зависимости от напол-

нения его керамическими частицами: корундом, карбидом кремния, аэросилом. Основной целью рассматриваемой работы была модификация пенополиуретанов для улучшения физико-механических показателей ортопедических изделий.

Экспериментальная часть. Пенополиуретан (ППУ) получали на основе полиола и диизоцианата, путем вспенивания в закрытой форме.

В качестве модификаторов выбрали корунд (α -оксид алюминия), карбид кремния (карборунд) и аэросил (оксид кремния).

Предварительную механохимическую обработку (МО) наполнителей производили при нормальных условиях в центробежно-планетарной мельнице-активаторе АГО-2 [4, 5].

Изменение свойств модифицированных ППУ наблюдали в зависимости от времени МО (0 – 10 мин) и количества наполнителя (1 – 10 %).

Микроскопическое исследование пенополиуретана проводили на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM-1000.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре ДРОН-4 при следующих условиях: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, угол дифракции 2θ от 10 до 70° и скоростью изменения угла дифракции 2 град/мин.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на приборе синхротронного термоанализа STA 499 S «Jupiter» (NETZSCH) при нагреве в среде аргона.

Удельная поверхность измельченных керамических нанодисперсных наполнителей определяется методом тепловой десорбции аргона [6].

У модифицированных ППУ определяли такие важные свойства, как плотность, твердость по Шору А, прочность при разрыве и удлинение при разрыве, остаточную деформацию при удлинении, а также устойчивость к абразивному износу.

Результаты и их обсуждение. При механохимической обработке наполнителей (корунд, карбид

кремния) были получены следующие закономерности изменения удельной поверхности (рис. 1), а следовательно, и размеров частиц и агрегатов.

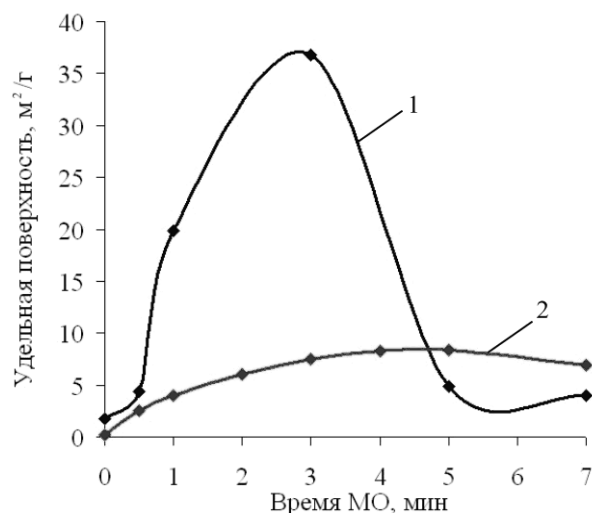


Рис. 1. Кривая диспергирования и агрегации корунда и карбида кремния в зависимости от времени его механообработки: 1 – корунд, 2 – карбид кремния

Из данных рисунка 1 следует, что процесс диспергирования порошков корунда и карбида кремния в результате механообработки не безграничен. При достижении минимального размера частиц происходит их укрупнение, агрегация в результате слипания частиц и других физико-химических явлений [7]. Для каждого вещества существует соответствующее время механохимической обработки, после которого прекращается процесс диспергирования и наступает процесс агрегации частиц [7]. Поэтому нами было выбраны образцы со временем МО: 1 и 3 мин для корунда и 3 и 5 мин для карбида кремния, т. к. они соответствуют наименьшему и среднему размеру частиц. Для сравнения свойств ППУ также в качестве наполнителя применяли исходные материалы.

Для исследования влияния нанодисперсных керамических частиц на свойства ППУ нами были отлиты образцы пенополиуретановой композиции с различным содержанием (1, 2,5, 10 %) в них наполнителей и с предварительно выбранным временем МО керамических модификаторов. Основные свойства модифицированного ППУ представлены в таблице 1.

В ходе работы было установлено, что с увеличением содержания наполнителя в пенополиуретане, увеличивается плотность образцов (таблица 1). Это связано с тем, что при большем содержании наполнителя в исходные компоненты добавлялось больше модификатора по массе. А процесс изготовления

образцов проходил в замкнутой пресс-форме определенного размера и со строгим соотношением компонентов (изоционат + полиол и сшиватель). Введение небольших концентраций нанодисперсных наполнителей в структуру пенополиуретана приводит к снижению твердости, но при повышении концентраций твердость возрастает. Это можно объяснить тем, что наполнитель выступает в качестве зародышей полимеризации в структуре пены. Т. е. в ходе синтеза полиуретана на нанодисперсных частицах начинает образовываться полимер, что приводит к уменьшению его зерен. С увеличением содержания наполнителя, увеличивается количество частиц и снижению размера зерен полимера, что приводит к упрочнению полимера и придает ему дополнительную твердость. Это наглядно видно на рисунке 2. Из-за постоянных разработок и создания новых видов протезов, возникает потребность в создании новых материалов, которые бы максимально возможно повторяли свойства стопы и были бы наиболее удобны при ежедневной носке. Следовательно, искусственная стопа из модифицированного пенополиуретана должна быть более мягкой, чем до этого существующие. Этим требованиям удовлетворяет образец пенополиуретана, модифицированный корундом (3 мин МО, содержание 1%).

Также было отмечено, что наличие большинства наполнителей в структуре пены приводит к снижению предела прочности при разрыве (таблица 1) и даже произошло разрушение некоторых образцов пенополиуретана при изготовлении. Это можно объяснить тем, что в полиуретан вводятся либо крупные частицы наполнителей, либо большое количество мелкодисперсных частиц. Наличие каких-либо частиц приводит к снижению межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимера, либо препятствуют образованию связи, поперечных сшивок между ними. Но не все наполнители так воздействуют на пенополиуретан. Вот, например, у образцов ППУ, модифицированных наполнителями: корунд 1 и 3 мин МО с содержанием 10 % и 1, 2,5 %, а также карбидом кремния 3 и 5 мин МО с содержанием 2,5, 10 % и 1, 10 % соответственно, наоборот, увеличился предел прочности при разрыве. Это можно объяснить меньшим размером частиц наполнителей, увеличением однородности структуры и усилением межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимера. Нанодисперсные частицы в структуре ППУ играют роль зародышей полимеризации, при этом частицу обволакивает полимер, образуя новую фазу. В качестве доказательства выступают данные РФА (рис. 3) и ДТА (рис. 4) анализа.

Свойства модифицированных пенополиуретанов

№	Наполнитель	Содержание наполнителя, %	Плотность ППУ, г/см ³	Твердость по Шор А	Удлинение при разрыве, %	Предел прочности при разрыве, МПа	Удлинение под напряжением ($\sigma = 1$ МПа), %	Показатель истирания, мм ³ /м
1	-	0,0	0,45	30,5	259,2	1,8	91,7	0,71
2	Корунд, исх.	1,0	0,47	27,5	159,2	1,2	197,7	1,57
3	Корунд, исх.	2,5	0,48	29,5	295,9	1,7	107,2	0,25
4	Корунд, исх.	10,0	0,53	32,5	155,1	1,3	158,3	0,08
5	Корунд, 1 мин МО	1,0	0,45	26,5	139,6	1,1	182,9	0,14
6	Корунд, 1 мин МО	2,5	0,47	30,0	252,0	2,7	135,9	0,04
7	Корунд, 1 мин МО	10,0	0,53	30,5	289,8	2,9	138,8	0,07
8	Корунд, 3 мин МО	1,0	0,48	26,0	293,7	3,1	140,0	0,01
9	Корунд, 3 мин МО	2,5	0,49	27,0	265,1	2,5	157,4	0,06
10	Корунд, 3 мин МО	10,0	0,54	34,5	110,5	1,2	110,2	0,85
11	Карбид кремния, исх.	1,0	0,47	30,5	167,3	1,5	234,7	0,25
12	Карбид кремния, исх.	2,5	разрушился при изготовлении					
13	Карбид кремния, исх.	10,0	разрушился при изготовлении					
14	Карбид кремния, 3 мин МО	1,0	0,48	28,0	174,7	1,4	216,3	0,41
15	Карбид кремния, 3 мин МО	2,5	0,49	29,0	270,6	2,9	136,7	0,02
16	Карбид кремния, 3 мин МО	10,0	0,53	32,0	190,0	2,0	121,6	0,03
17	Карбид кремния, 5 мин МО	1,0	0,48	29,0	232,7	2,4	163,3	0,03
18	Карбид кремния, 5 мин МО	2,5	разрушился при изготовлении					
19	Карбид кремния, 5 мин МО	10,0	0,52	37,0	190,0	2,3	94,1	0,06
20	Аэросил	1,0	0,48	27,5	128,0	0,9	135,4	0,77
21	Аэросил	2,5	разрушился при изготовлении					
22	Аэросил	10,0	разрушился при изготовлении					

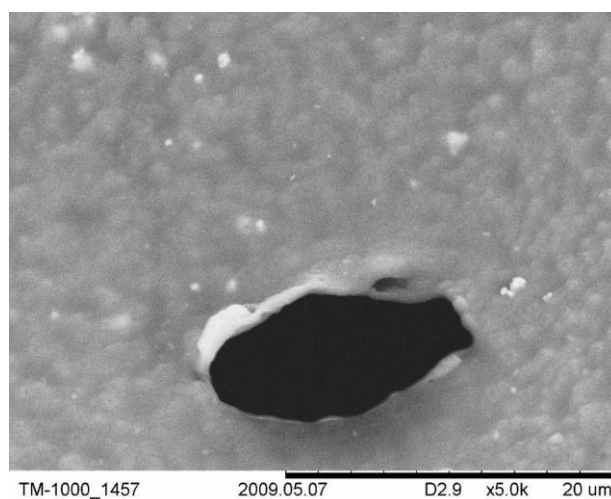
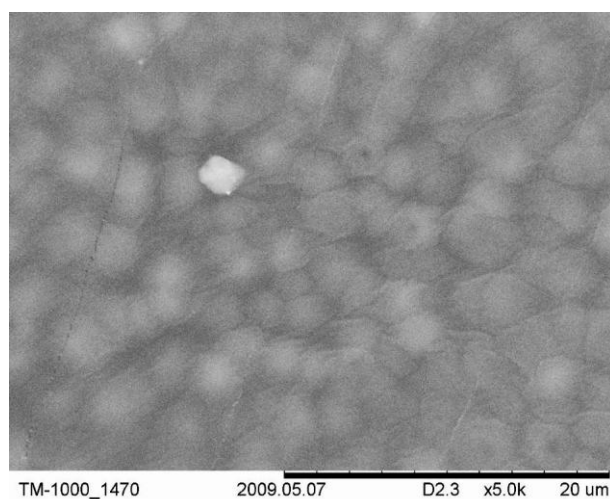


Рис. 2. Фотография под микроскопом: а – ППУ исходного (не модифицированного); б – ППУ, модифицированного 10 % корунда (3 мин МО)

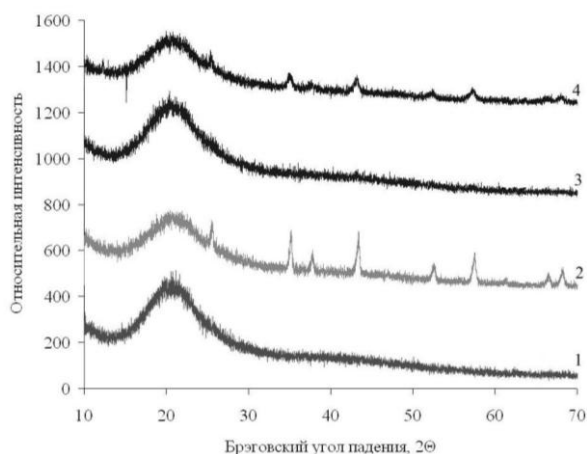


Рис. 3. РФА исходного и модифицированного пенополиуретана: 1 – исходный ППУ; ППУ модифицированный: 2 – корунд исходный, 10 %; 3 – корунд, 3 мин МО, 1 %; 4 – корунд, 3 мин МО, 10 %

Появление приповерхностной фазы (рис. 5) видно по данным РФА, из которых следует уменьшение интенсивности пика фазы исходного ППУ. Появление новой фазы, в свою очередь, способствует уве-

личению предела прочности при разрыве. Также образовавшаяся приповерхностную фазу хорошо видно и на ДТА: происходит расширение пика тепловыделения и появление более четких маленьких пиков при температурах около 280°C и 340°C и исчезновение основного исходного ППУ (пик при температуре 320°C).

Одним из недостатков свойств существующих материалов для ортопедических протезов – это недостаточная прочность при разрыве. Установлено, что одним из образцов с высоким пределом прочности при разрыве является пенополиуретан, модифицированный 1 % наполнителя корунд 3 мин МО.

Если проследить общую тенденцию по изменению удлинения при разрыве (таблица 1), то видно, что большинство исследованного мелкодисперсного керамического наполнителя увеличивает удлинение модифицированного пенополиуретана по сравнению с пенополиуретаном без наполнителей. Увеличение показателя удлинения, в свою очередь, приводит к увеличению остаточной деформации и, следовательно, снижению количества циклических нагрузок на изделие из модифицированного ППУ, что приведет к относительно быстрому разрушению материала.

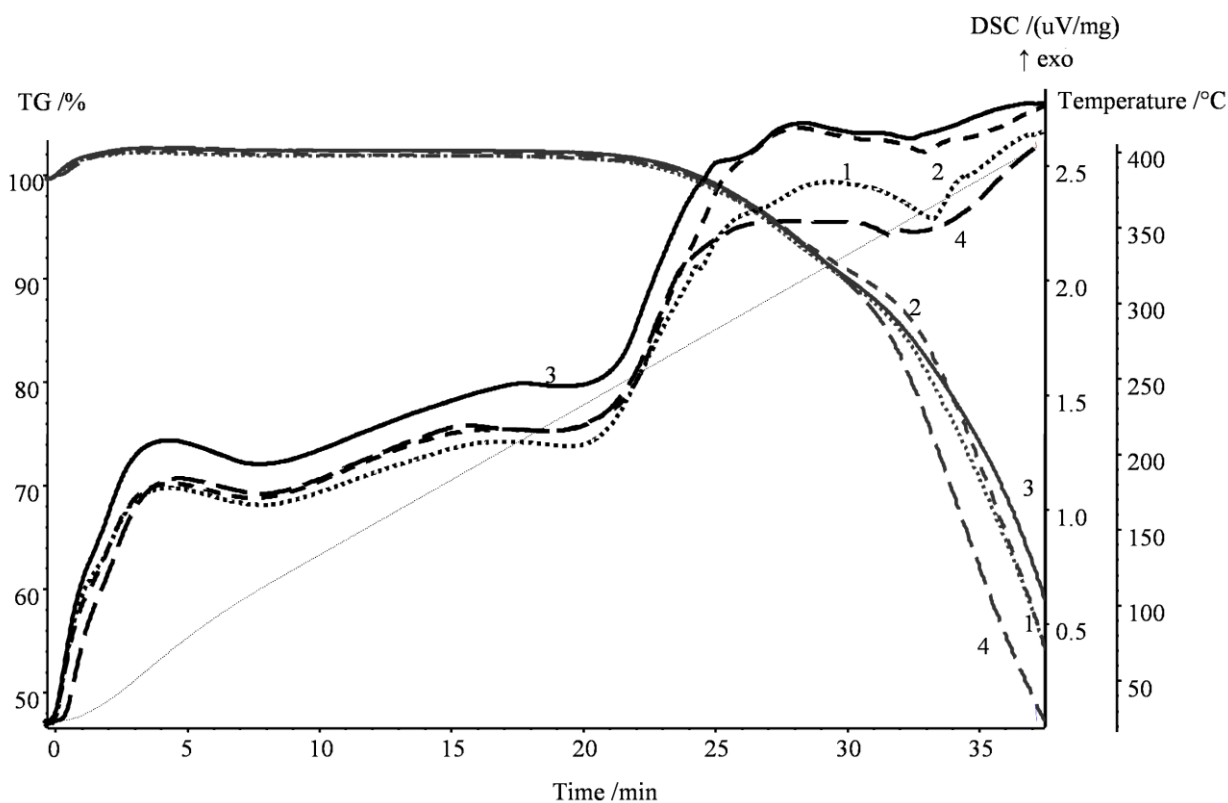


Рис. 4. ДТА модифицированного ППУ: 1 – без добавок; 2 – корунд без МО, 10 %; 3 – корунд 3 мин МО, 1 %; 4 – корунд 3 мин МО, 10 %

Одной из поставленных целей данной работы было: получение пенополиуретана, удовлетворяющего по физико-механическим свойствам, для изготовления протезов стоп. Поэтому необходимо было получить ППУ с более высокими показателями удлинения, но при этом остаточная деформация об-

разцов должна снизиться или оставаться без изменения.

Так как модифицированный пенополиуретан предполагается использовать в качестве протезов стоп для повседневной носки, то возникает необходимость определения устойчивости ППУ к воздей-

ствию абразивного износа. При модифицировании ППУ керамическими частицами происходит изменение показателя истирания. Используемые керамические наполнители (корунд, карбид кремния, аэросил) находят применение в других отраслях в качестве абразивов и поэтому они обладают повышенной прочностью, что сказывается на увеличении прочности модифицированного пенополиуретана.

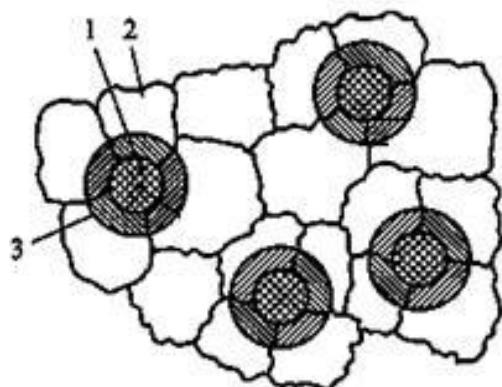


Рис. 5. Схема образования приповерхностной фазы полимера: 1 – частица наполнителя, 2 – аморфный полимер, 3 – приповерхностная фаза

Выводы

Таким образом, модифицирование пенополиуретана нанодисперсными керамическими частицами приводит к уменьшению размера зерен полимера в структуре пены, что приводит к повышению стойкости к истиранию, снижению твердости, увеличению прочности при разрыве, снижению остаточной деформации при удлинении. Но при увеличенных концентрациях наполнителя в ППУ происходят обратные реакции, приводящие к укрупнению зерен

полимера. При этом происходит ухудшение свойств модифицированного пенополиуретана. Оптимальным вариантом признан модифицированный ППУ, содержащий в качестве наполнителя 1 % корунда, обработанный в течение 3-х минут на мельнице АГО-2. Полученный пенополиуретан может быть использован в качестве основного материала для изготовления стоп ортопедического назначения.

Литература

1. Антипов, В. С. Полиуретановые технологии [Текст] / В. С. Антипов. – М.: Полипринт, 2005. – № 2. – 28 с.
2. Антипов, В. С. Полиуретановые технологии [Текст] / В. С. Антипов. – М.: Полипринт, 2007. – № 2(9). – 60 с.
3. Антипов, В. С. Полиуретановые технологии [Текст] / В. С. Антипов. – М.: Полипринт, 2008. – № 1(14). – 64 с.
4. Пат. 975068, Российская Федерация. Планетарная мельница [Текст] / Е. Г. Аввакумов, А. Р. Поткин, О. И. Самарин; опубл. 1982, Б.И. № 435.
5. Серкин, Ю. С. Техническое описание планетарной мельницы АГО-2 [Текст] / Ю. С. Серкин. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2005. – 4 с.
6. Буянова, Н. Е. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов [Текст] / Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Ю. А. Альбужев. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН СССР, 1978. – 74 с.
7. Андриюшкова, О. В. Механохимия создания материалов с заданными свойствами [Текст] / О. В. Андриюшкова, В. А. Полубояров, И. А. Паули, З. А. Коротаева – Новосибирск: изд-во НГТУ, 2007. – 361 с.