

ИВЛЕВ В. И., ИСМАИЛОВ А. Р., КАРПУНИН В. В.,

КОСТРЮКОВ С. Г., ШМЕЛЬКОВА Н. М.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОЧЕВИННОГО КОМПОЗИТА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ**

Аннотация. Целью настоящей работы явилось получение композиционных материалов на основе коммерческой полимочевинной композиции и целлюлозосодержащих добавок. Полученные композиты были исследованы методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Приведены результаты механических испытаний на прочность при растяжении. Показано, что композиционный материал обладает значительно большей прочностью по сравнению с немодифицированной полимочевинной. Определена зависимость механических свойств от содержания целлюлозосодержащего компонента.

Ключевые слова: целлюлоза, диизоцианат, полиамин, полиуретан, полимочевина, бумажное волокно, механические испытания, модуль упругости, деформация, предел прочности.

IVLEV V. I., ISMAILOV A. R., KARPUNIN V. V.,

KOSTRYUKOV S. G., SHMELKOVA N. M.

PREPARATION AND TESTING OF POLYUREA-CELLULOSE COMPOSITE

Abstract. The goal of this study was to obtain composite materials based on commercial polyurea composition and cellulose-containing additives. The resulting composites were studied by IR spectroscopy and electron microscopy. The results of the mechanical tests for tensile strength are provided. It is shown that the composite material has a significantly higher strength than the unmodified polyurea. The dependence of the mechanical properties on the content of the cellulose-containing component was determined.

Keywords: cellulose, diisocyanate, polyamine, polyurethane, polyurea, paper, mechanical tests, modulus of elasticity, deformation, tensile strength.

Полиуретаны (ПУ) и полимочевины (ПМ) являются универсальными материалами. Полиуретановые и полимочевинные эластомеры характеризуются высокими параметрами прочности, износостойкости, устойчивости к набуханию в различных маслах и растворителях, имеют высокую стойкость к микроорганизмам и плесени, обладают высокими диэлектрическими свойствами, озоно- и радиационностойкостью [1]. Создание недорогого и экологически безопасного полимерного материала, обладающего хорошими физико-механическими свойствами, является актуальной задачей. При анализе литературных данных было обнаружено, что одним из перспективных компонентов для полиуретановых

композитов является целлюлоза [2]. В связи с этим мы обратились к изучению возможности получения модифицированных целлюлозой полимочевинных композитов и исследованию их механических свойств.

В качестве объектов исследования была использована полимочевинная композиция ХТ-2011 компании ЗАО «Химэкс Лимитед» [3], а в качестве целлюлозосодержащего материала – измельченное бумажное волокно.

Полимочевинная композиция ХТ-2011 состоит из двух компонентов: ХТ-2011 А – изоцианат (тримергексаметилендиизоцианат) и ХТ-2011 Б – отвердитель полиаминспартического типа.

Ниже представлены общие схемы получения полимочевин (1) и полиуретанов (2):

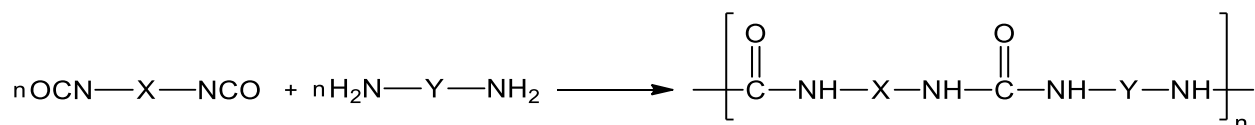


Схема 1.

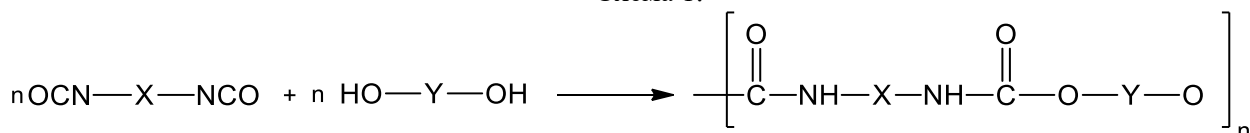


Схема 2.

Таким образом, можно предположить, что целлюлоза будет взаимодействовать с изоцианатом с образованием уретановых связей.

Для исследований нами было получено несколько композитов различного состава. В таблице 1 приведены массовые соотношения использованных компонентов.

Таблица 1

Соотношение исходных компонентов

№	ХТ-2011 (А), г	ХТ-2011 (Б), г	Бумажное волокно, г
1	6	5,5	0,5
2	6	5	1
3	6	4,5	1,5
4	6	4	2
5	6	—	6

Во всех случаях, кроме композита 5, образцы были приготовлены методом отлива полимерного состава ХТ-2011 в соответствующую форму. Бумажное волокно добавляли непосредственно в компоненты (А) и (Б). Размеры образцов – 100×15×8 мм. Композит 5 был получен пропиткой изоцианатным компонентом предварительно запрессованного в

полиэтиленовую трубку ($D = 15$ мм) бумажного волокна. До проведения испытаний на прочность все образцы выдерживались при комнатной температуре 30 дней.

Механические испытания на разрыв проводились на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series со скоростью 2 мм/мин [4]. Обработка результатов проводилась с помощью программного комплекса TRAPEZIUM X [5].

На рисунке 1 представлены диаграммы деформирования полученных композитов 1–5 и полимочевины 6.

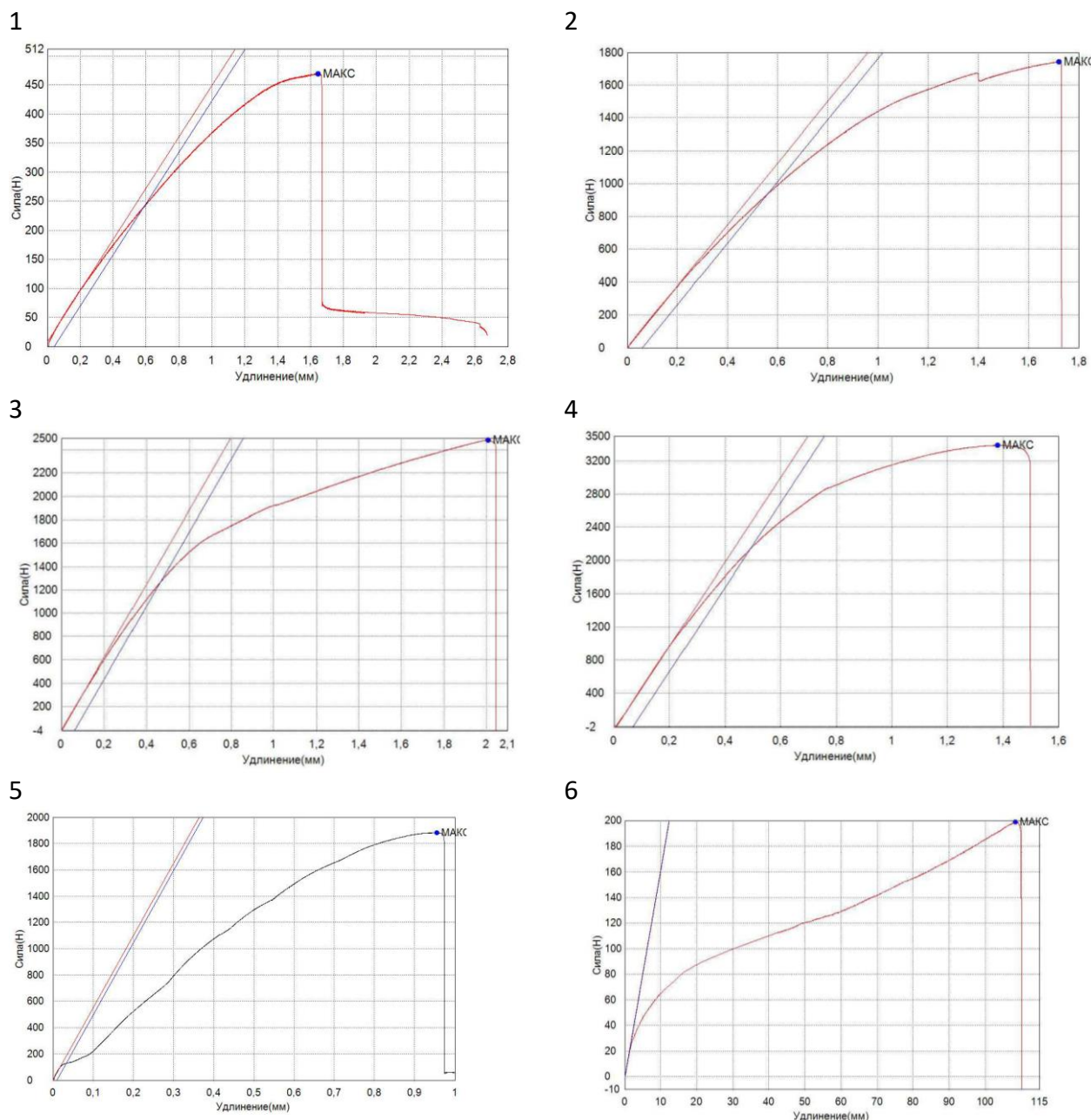


Рис. 1. Диаграммы деформации (номер соответствует образцу полимера).

Как видно из графиков, поведение композитов 1–5 значительно отличается от полимочевины 6. В частности, кривая деформации при нагружении для немодифицированной полимочевины имеет несколько характерных участков. Линейный

участок, соответствующий закону Гука, сохраняется лишь до деформации $<0,5\%$, а далее наклон кривой постепенно уменьшается, и при некотором напряжении (0,7–0,8 МПа) наблюдается перегиб, а при дальнейшем деформировании наблюдается почти линейный участок с постоянным значением модуля E , так называемая область квазиупругого поведения материала, который остается таковым до разрушения материала. Разрушение образца немодифицированной полимочевины носило в основном пластический характер и происходило с образованием умеренно суживающейся шейки.

В тоже время композиты 1–5 имеют совершенно иной вид кривой деформации при нагружении. Разрушение данных образцов носило в основном хрупкий характер и происходило без образования шейки с формированием стекловидного излома. Максимальная прочность на разрыв зафиксирована для композита 4.

Результаты механических испытаний на разрыв при растяжении композитов 1–5 и полимочевины 6 представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты механических испытаний композитов

№	Удлинение, мм	Упругая деформация	Площадь поперечного сечения, мм ²	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, МПа	Максимальная сила, Н
1	1,75	1,0175	12,1	30,51	3,45	421,67
2	2,78	1,0278	12,1	80,72	8,48	1056,56
3	2,22	1,0222	11,9	200,91	20,46	2499,22
4	2	1,0201	11,8	290,27	28,69	3467,91
5	1,5	1,0157	17,6	100,74	10,57	1896,89
6	110	2,1169	10,0	10,99	0,94	199,67

Максимальное удлинение образцов до разрушения составляло 110% для немодифицированной полимочевины 6, а максимальный предел прочности 290 МПа – для композита 4. Таким образом, можно констатировать, что применение целлюлозосодержащего наполнителя, в нашем случае бумажного волокна, позволяет получать достаточно прочный композиционный материал.

Такие изменения в механических свойствах мы связываем с образованием сетчатой структуры полимера. На приведенной ниже схеме 3 представлена возможная реакция, происходящая между изоцианатом, полиамином и целлюлозой.

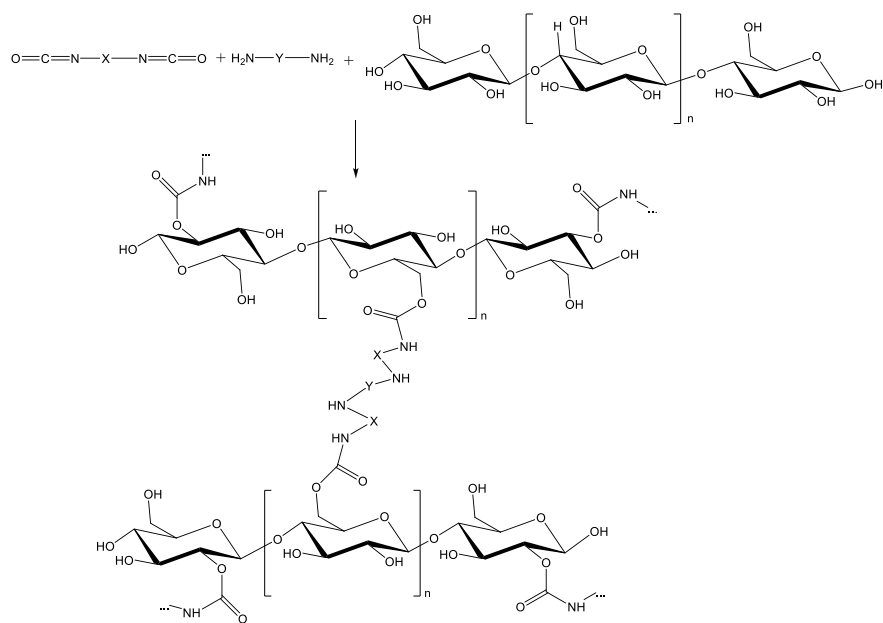


Схема 3.

Строение композитов 1–5 и полимочевины 6 было изучено методом ИК-спектроскопии (см. рис. 2.). Спектры регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра ИнфРАЛЮМ ФТ-02 в таблетках KBr (5 мг полимера тщательно растирались со 100 мг KBr). Спектры регистрировались в диапазоне от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} , 48 сканирований, шаг – 2 см^{-1} и обрабатывались с помощью программного обеспечения СпектраЛюм, v. 1.02.



Рис. 2. ИК-спектры полимеров (номер соответствует образцу полимера).

В частности ИК-спектры композитов содержат следующие полосы поглощения: $1730\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ соответствуют скелетным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы уретановой связи, $1670\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ – скелетные колебания $\text{C}=\text{O}$ мочевиной группы, $1550\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ – колебания амидной связи мочевиного фрагмента, $1450\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ – асимметрические скелетные колебания фрагмента $\text{N}-\text{C}-\text{N}$. Вовлечение в реакцию целлюлозных гидроксильных групп следует из присутствия

в ИК-спектрах полосы $1730\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ отвечающей уретановой группе. Кроме того, имеются полосы поглощения С–О связей глюкопиранозных фрагментов ($1090\text{--}1150\text{ см}^{-1}$).

Таким образом, ИК-спектры подтверждают химическое взаимодействие изоцианатного компонента с целлюлозой.

Микроструктура композитов была исследована методом электронной сканирующей микроскопии на двухлучевом растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI) с системой энергодисперсионного микроанализа с возможностью трехмерной реконструкции, визуализации и модификации объектов электронными и сфокусированными ионным пучками. Исследования микроструктуры и структурных особенностей проводили при различных увеличениях при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме низкого вакуума ($\sim 60\text{ Па}$) для минимизации зарядки поверхности образцов. Исследования элементного состава образцов проводились методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионного кремневого дрейфового детектора ApolloX, с разрешением от $>131\text{ эВ}$, для линии MnK при 100000 имп/с.

На рисунке 3 представлены изображения поверхности разлома для немодифицированной полимочевины 6 и композита 4, полученные при 3000-кратном увеличении.

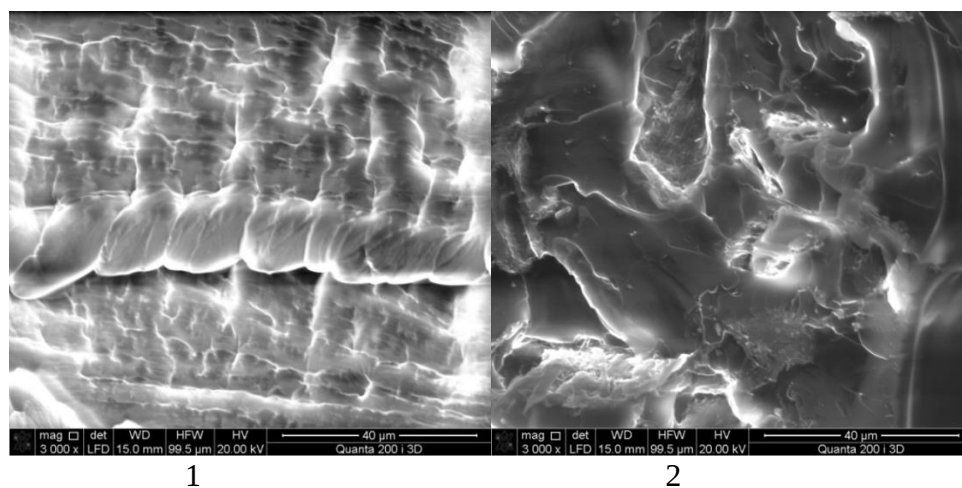


Рис. 3. Изображение № 1 – полимочевина 6; изображение № 2 – композит 4.

На изображениях, полученных при 200-кратном увеличении, более четко видны трещины в мочеvine 6 и волокнистая структура композита 4 (см. рис. 4.).

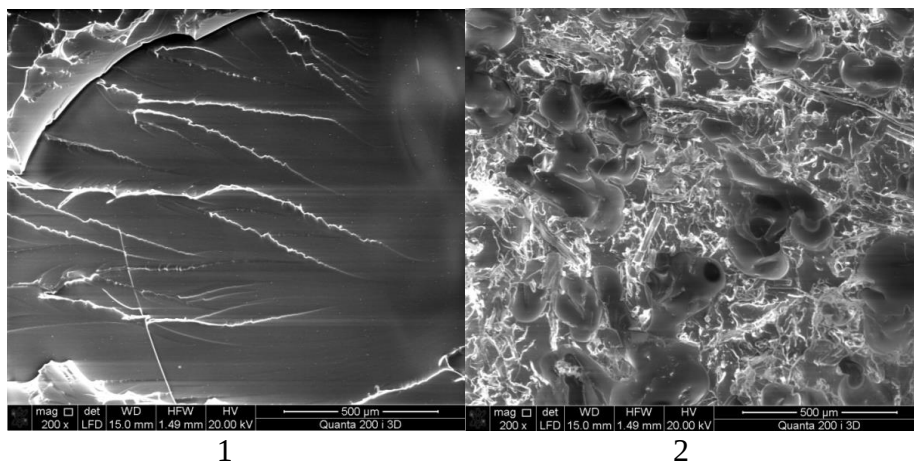


Рис. 4. Изображение № 1 – немодифицированная полимочевина 6;
изображение № 2 – композит 4.

Как видно из полученных изображений, морфология поверхности полимочевины 6 значительно отличается от структур полученных нами композитов. В частности, морфология поверхности полимочевины 6 представляет собой плоскую архитектуру, содержащую микротрещины, которые возникли в результате механического воздействия на образец. При введении в состав полимочевинной матрицы 10% (масс.) целлюлозы наблюдается значительное изменение морфологии поверхности. Из рисунка 4 отчетливо видно, что поверхность имеет более сложную морфологию по сравнению с немодифицированной полимочевинной, в частности, можно наблюдать волокна целлюлозы. Таким образом, введение целлюлозы в корне меняет структуру материала – в композите имеет место 3D-архитектура в отличие от линейного строения полимочевины 6. Присутствие подобного типа доменов положительным образом влияет на прочностные характеристики материала, что подтверждается механическими испытаниями.

Анализ в режиме микроанализа дал следующие данные: для полимочевины 6 весовые проценты: С 56,60; N 15,76; O 27,64); для композита 4 (весовые проценты: С 57,79; N 17,43; O 23,73).

Из полученных результатов видно, что композиты, полученные на основе коммерческой полимочевинной композиции ХТ-2011 и бумажного волокна, являются перспективными композиционными материалами, обладающими хорошими прочностными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.

2. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. Полимочевины компании ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chimexltd.com/catalog/category/802>.
4. Autograph AG-X Series [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>.
5. Trapezium X. Materials Testing Software [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trape-ziumx>.