

поліаніліну під впливом ПУ, які виявляються в утворенні пасток вільних електронів. Накопичення пасток надає композитам здатності до акумулювання заряду, тобто електретних властивостей. Жорсткість та полярність ланцюга ПАН обумовлюють його роль в композиції як активного наповнювача, присутність якого забезпечує підвищення температурної стійкості композиції на 30—40 °С.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована структура и свойства полимерных композитов, полученных синтезом полианилина на матрицах полиуретанов различного строения. Установлено, что состав композиций и несовместимость между гибкими и жесткими блоками полиуретанов влияют на формирование кристаллической структуры полианилина и особенности электропроводности композитов.

**SUMMARY.** The structure and properties of polymeric composites prepared by synthesis of polyaniline on polyurethane matrices with different structures were investigated. It was shown, that the constitution of composites and incompatibility of soft and

hard blocks of polyurethanes affect on the formation of polyaniline crystalline structure and electroconductivity features of composites.

1. Banerjee P., Mandal B. // *Macromolecules*. -1995. -28. -P. 3940—3943.
2. Terlemezyan L., Ivanova B., Tacheva S. // *Eur. Polym. J.* -1993. -29, № 7. -P. 1019—1023.
3. Subramaniam C. K., Kaiser A. B., Gilbert P. W., Wessling B. // *J. Polym. Sci.; P.B.: Polym. Phys.* -1993. -31. -P. 1425—1430.
4. Сайфуллина С. А., Ярышева Л. М., Вольинский А. Л., Бакеев Н. Ф. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -1997. -39, № 3. -С. 456—461.
5. Pt 61-266435, Japan / S. Tamura.
6. Виленский В. А., Файнерман А. Е., Керча Ю. Ю. // *Физические методы исследования полимеров.* -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 71—79.
7. Иванов-Шуц А. К., Цветнова Л. А., Боровков В. С. // *Электрохимия.* -1978. -11. -С. 1689—1692.
8. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. -Ленинград: Химия, 1986.
9. Lampert M. A., Mark P. Current Injection in solids. -New York; London: Acad. Press, 1970.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Поступила 14.04.98

УДК 678.046: 677.057.6

М. И. Шандрук, Л. И. Костюк

## ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙУРЕТАНОВЫХ АППРЕТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ, НАПОЛНЕННЫХ КВАРЦЕМ

Изучено влияние кремнийуретановых аппретов на свойства наполненных полиуретанов. Показано, что введение кремнийуретановых аппретов, нанесенных на дисперсный кварцевый наполнитель, повышает физико-механические свойства полиуретанов; эффективность аппретов зависит от химического строения и содержания в композиции.

На свойства наполненных полимеров оказывают влияние многие факторы: тип наполнителя, его химическая природа, фазовое состояние полимера и др. [1]. Поэтому важное значение приобретает разработка новых аппретов, с помощью которых можно сохранить или улучшить физико-механические свойства наполненной композиции, увеличить процент наполнителя в полимере.

Разработанные новые бифункциональные кремнийуретановые аппреты содержат функциональные простые эфирные, уретановые и силанольные группы.

Объектом исследования был полиуретан, синтезированный на основе 4,4-дифенилметандиизоцианата, полиокситетраметилгликоля (ОТМГ) ( $M$  1000) и 1,4-бутандиола в качестве удлинителя макроцепи в молярном соотношении 2:1:1. На первой стадии получали изоцианатный компонент взаимодействием диизоцианата и части полиэфира. Массовая доля NCO групп составляла 17,3 %. На второй стадии изоцианатный компонент вводили

при интенсивном перемешивании в полиэфирную составляющую, которая представляет собой смесь наполнителя, оставшегося полиэфира и удлинителя макроцепи. В качестве наполнителя применяли дисперсный кварц, который перед употреблением сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 2,5—3 ч. Использовали фракцию с частицами 9—16 мкм и удельной поверхностью 0,15 м<sup>2</sup>/г. В качестве аппретов были взяты симметричные олигомерные соединения, синтезированные на основе уретанового предполимера и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана.

Симметричные олигомерные кремнийсодержащие аппреты уретано-бис-мочевинотриэтоксисиланы синтезировали из  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и изоцианатных форполимеров, полученных взаимодействием олигоэфиров с диизоцианатами в мольном соотношении 1:2. В качестве олигоэфиров использовали полиоксипропиленгликоль с  $M$  1000 (ПОПГ-1000) и  $M$  2000 (ПОПГ-2000), полиокситетраметилгликоль  $M$  1000 (ПФ-1000). В качестве

© М. И. Шандрук, Л. И. Костюк, 2000

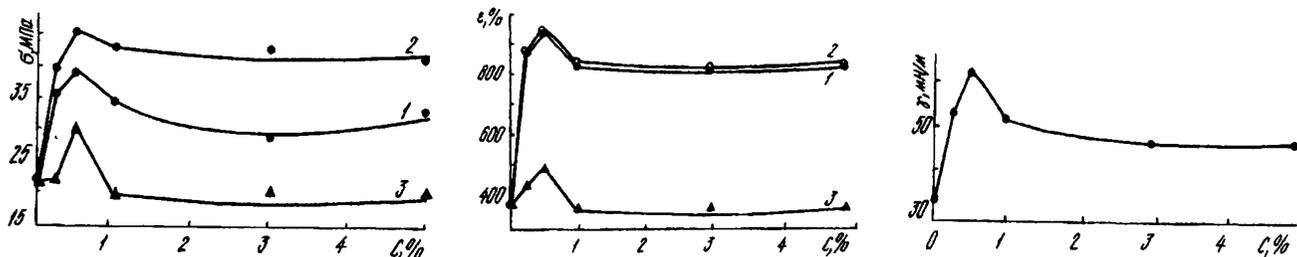


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении наполненной полиуретановой композиции от содержания аппретирующих добавок: 1 — А-1У; 2 — А-2У; 3 — А-3У (на рис. 2, 4 нумерация кривых та же).

Рис. 2. Зависимость относительного удлинения наполненной полиуретановой композиции от содержания аппретирующих добавок.

Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения аппретированного кварцевого наполнителя от массовой доли аппрета А-2У.

диизоцианатов использовали толуилендиизоцианат, смесь 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 65:35 и 4,4'-дифенилметандиизоцианат. В дальнейшем кремнийуретановые аппреты будут обозначаться соответственно олигоэфиром ПОПГ-1000-А-1У; ПОПГ-2000-А-2У; ПФ-1000-А-3У.

Некоторые характеристики аппретирующих добавок представлены в таблице.

#### Свойства уретано-бис-мочевинотриэтоксисиланов

Аппрет	$M_{расч}$	К. ч., мг КОН/г	$d_{4,3}^{20}$ кг/м <sup>3</sup>	$n_D^{25} \pm$ $\pm 0.005$	$\eta$ , Па·с
А-1У	1790	0.72	1.0475	1.485	210.5
А-2У	2790	0.75	1.0417	1.473	178.0
А-3У	1942	0.90	1.0418	1.513	370.0

Кремнийуретановые аппреты наносили на поверхность наполнителя. Поскольку кремнийуретановые аппреты (А-1У, А-2У, А-3У) хорошо растворяются в ацетоне, этилацетате, трихлорэтилене и диметилформамиде, то расчетное количество аппрета вводили в ацетон и перемешивали до полного растворения. Затем в раствор аппрета вводили наполнитель, смесь перемешивали в течение часа. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Полученный модифицированный наполнитель сушили в течение часа при 100 °С в вакуумном термощкафу до постоянного веса. Для модификации поверхности мелкодисперсного кварца использовали кремнийуретановые аппреты: А-1У, А-2У, А-3У.

Модифицированный наполнитель вводили в полиэфирную составляющую полиуретановой композиции. Массовая доля дисперсного кварца, введенного в полиуретановую композицию, составляла 10 %, массовая доля аппретирующей добавки — 0, 0.25, 0.5, 1.0, 3.0 и 5.0 %.

Исследовали физико-механические свойства полиуретанов, наполненных модифицированным кварцем, с различным содержанием кремнийуре-

тановых аппретов. В результате исследований зависимости разрушающего напряжения при растяжении от массовой доли кремнийуретанового аппрета было установлено, что кривые носят экстремальный характер. Полиуретаны имеют максимальные значения физико-механических свойств при массовой доле кремнийуретановых аппретов 0.5 % А-1У, А-2У и А-3У. При увеличении массовой доли аппрета от 0.5 до 1 % наблюдается резкое уменьшение разрушающего напряжения при растяжении (рис. 1). При дальнейшем росте массовой доли уретано-бис-мочевинотриэтоксисилана значения разрушающего напряжения практически не изменяются.

В результате изучения относительного удлинения наполненных модифицированным кварцем полиуретана было установлено, что при массовой доле кремнийуретановых аппретов от 0 до 0.5 % (рис. 2) наблюдается резкое увеличение его значений. На участке кривой от 0.5 до 1 % массовой доли аппрета наблюдается резкое уменьшение значений относительного удлинения. При дальнейшем росте массовой доли кремнийуретанового аппрета в полиуретане от 1 до 5 % величины относительного удлинения не меняются (рис. 2).

Анализ зависимости физико-механических свойств от массовой доли кремнийуретановых аппретов А-1У, А-2У, А-3У показал, что с увеличением молекулярной массы аппрета одинакового химического строения повышается механическая прочность наполненного полимера. Так, максимальные значения относительного удлинения и разрушающего напряжения имеют полимеры, содержащие аппрет с молекулярной массой 2790 А-2У (рис. 1, 2). Самые низкие значения физико-механических свойств имеют наполненные полиуретаны, содержащие аппрет А-3У. Все зависимости имеют аналогичный экстремальный характер. Максимальные значения относительного удлинения и разрушающего напряжения при растяжении зафиксированы при массовой доле аппрета 0.5 % относительно дисперсного кварца. По-видимому, при массовой доле 0.25 % происходит неполное насыщение аппретом граничного поверхностного слоя частиц наполнителя.

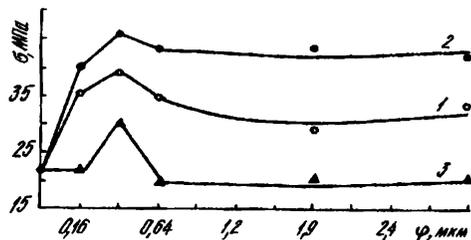


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении полиуретановой композиции от толщины слоя аппретирующих добавок.

Затем, с увеличением массовой доли аппрета до 0.5 %, образуется слой с наибольшим поверхностным натяжением и максимальной граничной активностью (рис. 3). При дальнейшем увеличении массовой доли кремнийуретанового аппрета до 0.5 % происходит перенасыщение граничного слоя с образованием полимолекулярного слоя аппрета с меньшей поверхностной активностью.

Данные физико-механических свойств хорошо согласуются с зависимостью поверхностного натяжения дисперсного кварца от массовой доли аппрета (рис. 1—3).

Для полиуретановых композиций, наполненных кварцем и модифицированных разным количеством А-1У, А-2У, А-3У, была определена толщина слоя аппретирующих добавок на наполнителе по формуле [2]

$$\varphi = m / S_{уд} d ,$$

где  $\varphi$  — толщина слоя аппрета,  $m$  — количество аппрета на единицу массы наполнителя,  $S_{уд}$  — удельная поверхность наполнителя,  $d$  — плотность аппрета.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что оптимальму разрушающего напряжения при растяжении полиуретановой композиции, которая содержит 10 % мелкодисперсного кварца, соответствует толщина слоя 0.318 мкм аппрета А-1У, 0.321 мкм А-2У и А-3У на кварце (рис. 4). С увеличением толщины слоя кремнийуретановой добавки разрушающее напряжение понижается (рис. 4). Очевидно, при 0.5 % аппретирующей добавки слой аппрета уретановой природы

создают условия формирования оптимального адгезионного контакта полимер—наполнитель.

Симметрично расположенные алкоксисилановые группы, согласно литературным данным [3], обеспечивают хемоадсорбцию аппрета на наполнителе, а его уретановые и олигоэфирные блоки с молекулярной массой 1000, 2000 повышают термодинамическое сродство аппретируемого наполнителя к полимерной уретановой матрице. Эти результаты свидетельствуют о том, что разработанные кремнийуретановые аппреты играют роль эластичной демпфирующей прослойки, снижающей внутреннее напряжение на границе полимер—наполнитель. С другой стороны, кремнийуретановые аппреты увеличивают полимерофильность наполнителя к уретановой матрице, т. е. улучшают смачивание наполнителя полимерным связующим, что ведет к повышению адгезионного взаимодействия системы полимер—наполнитель.

Таким образом, введение кремнийуретановых аппретов, нанесенных на дисперсный кварцевый наполнитель, повышает физико-механические свойства наполненных полиуретанов. Их эффективность зависит от химического строения, молекулярной массы олигоэфирной составляющей аппрета, а также от его содержания в композиции.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено вплив кремнійуретанових апретів на властивості наповнених поліуретанів. Показано, що введення кремнійуретанових апретів, нанесених на дисперсний кварцевий наповнювач, підвищує фізико-механічні властивості поліуретанів; ефективність апретів залежить від хімічної будови і вмісту в композиції.

**SUMMARY.** It has been studied influence of silicon-urethanes apprets on properties of filled polyurethanes. It has been shown that introduction of the silicon-urethanes apprets supported by dispersed quartz improves physico-mechanical properties of polyurethanes, with efficiency of the apprets dependent on their chemical structure and content in the composition.

1. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. -Киев: Наук. думка, 1980.
2. Мамуня Е. П., Лебедев Е. В., Демченко С. С. Композиционные полимерные материалы. -1986. -Вып. 30. -К.: Наук. думка. -С. 58—61.
3. Плюдман Э. Композиционные материалы. -М.: Мир, 1978. -Т. 6. -С. 181—220.