

Поступило в редакцию: май 2015

УДК 547.26'122.05

Влияние фторсодержащего шунгита на свойства полимерных композиционных материалов

Рахимова Н.А.¹, Медведев В.П.¹, Куриленко Т.А.¹, Авилова В.С.¹, Околелова А.А.¹,
Рахимов А.И.^{1,2}

¹Волгоградский государственный технический университет, 400131,
Волгоград, пр. Ленина, 28
e-mail: organic@vstu.ru

²Институт химических проблем экологии АЕН РФ (ИХПЭ), 400066, Волгоград, а/
я 127.Тел.(8442) 38-87-70
e-mail: rakhimov@sprint-v.com.ru

Аннотация: Модификация шунгита октафторпентанолом и введение фторсодержащего шунгита в полимерные композиционные материалы позволяет регулировать их физико-механические свойства путем изменения концентрации фтора в шунгите и количества фторсодержащего модификатора в композиции

Ключевые слова: Шунгит, сополимер изопрена и бутадиена, полимеры, дибутилдилауринат олова.

Введение

Одной из важных задач, стоящих перед химической промышленностью, является создание новых материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами (прочность, стабильность, упругость, износостойкость, и другие) и снижение негативного антропогенного влияния на окружающую среду за счет рационального использования сырьевых и природных ресурсов [1-4].

Из перспективных направлений модификации резино-технических материалов является использование в качестве модифицирующего наполнителя шунгита. Шунгит - это природный органосиликат сложного состава, одним из основных компонентов которого является фуллереноподобный шунгитовый углерод. При этом привлекает его доступность и дешевизна по сравнению с такими традиционными наполнителями, как диоксид цинка, титана и др.

Перспективным направлением модификации полимеров является использование

микро- и нано-модификаторов. Поли- и перфторированные соединения для этих целей представляют интерес, поскольку благодаря уникальной природе атома фтора придают полимерным материалам гидролитическую устойчивость, свето-, термо-, износостойкость и другие полезные свойства. Однако, введение небольших количеств поли- и перфторированных модификаторов в полимерную матрицу, как правило, связано с трудностями их равномерного распределения по объему [5]. В связи с этим, модификация шунгита полифторированными соединениями, может быть использована для придания композициям ряда необычных физико-химических и технологических свойств, необходимых при производстве РТИ.

В силу особенностей своей химической и физической структуры шунгит положительно влияет на свойства резин, в частности, он может быть использован для полной или частичной замены активаторов серной вулканизации. Учитывая специфику химического состава и уникальность структуры шунгита – наличие в нем оксидов металлов, углерода в форме графита, фуллеренов, нанотрубок, а также оксида кремния и силикатов, можно было предположить его высокую активность относительно галогенсодержащих эластомеров, в частности, влияние на процессы структурирования эластомеров, содержащих функциональные группы, в состав которых входят активные атомы галогенов, в том числе хлор и фтор в отличие от традиционных минеральных наполнителей (каолин, тальк и др.). Исходя из химического состава, дифильной природы и специфики поверхности шунгита, содержащей активные центры, представляется перспективным изучить влияние шунгита принципиально в новом качестве, благодаря чему порошки шунгитовых пород смешиваются со всеми известными веществами (водными суспензиями и фторопластами, каучуками, смолами и цементами и др.). Следствием высокой совместимости шунгитов со связующими является способность создавать высоконаполненные композиции, в том числе на основе каучуков.

В связи с этим возникла необходимость изучить влияние фторсодержащего шунгита на свойства композиционных материалов на основе полиуретана и олигодиуретанов (например, использование сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К), что позволит улучшить экономические и производственные показатели производства полиуретанов за счет использования новых перспективных наполнителей.

Экспериментальная часть.

Композиты с фторсодержащими наполнителями представляют практический интерес, поскольку их введение в полимер улучшает износостойкость материала [6,7]. При этом покрытия сохраняют, в основном, свойства, присущие исходным полимерам, в том числе стойкость к агрессивным средам.

Полифторалкилирование шунгита проводили обработкой его частиц полифторированным спиртом- 2.2.3.3.4.4.5.5- октафторпентанолом (ПФС-2) и изопропиловым спиртом. Далее полученную консистенцию диспергировали в ультразвуковом гомогенизаторе vibracell Ultrasonic Processor при мощности 200 кГц в течение 10 мин. Затем изопропиловый спирт удаляли в процессе вакуумного фильтрования. Для проведения анализа осадок фильтруют на воронке Бюхнера через обеззоленный фильтр диаметром 9-11 см, равномерно распределив осадок по всей площади фильтра. Затем фильтр осторожно снимают с воронки и сушат. Полученные образцы содержали 2.57% и 3.50% фтора.

В качестве исходных компонентов используемых полиуретанов, брали полиуретан Р4000 на основе полиоксипропиленгликоля и композицию на основе олигомерного каучука марки ПДИ-1К (сополимера изопрена и бутадиена), включающую

хлорпарафин марки ХП-470 и мел в качестве наполнителя. Содержание каучука в композиции составляло 25,6 %.

В составе композиции с политаном для отверждения использовался изоцианатный форполимер БФМ на основе полиоксипропиленгликоля, полиизоцианат (ПИЦ), глицерин и катализатор ДБДЛО (дибутилдилауринат олова). На 53 массовые части (масс. ч.) политана Р4000 брали БФМ -24 масс. ч., ПИЦ - 10,8 масс. ч., глицерина -0,5 масс. ч, ДБДЛО - 0,5 масс. ч.

В составе композиции на основе сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К для отверждения использованы: полиизоцианат, глицерин и катализатор дибутилдилауринат олова. Содержание ингредиентов на 100 масс.ч каучуковой композиции было следующим: ПИЦ -5 масс.ч, глицерина -0,76 масс. ч, ДБДЛО - 0,5 масс. ч.

В композицию на основе каучука марки ПДИ -1К вводили от 10 до 30 масс.ч модифицированного шунгита на 100 масс. ч. исходной композиции. Перемешивали в течение 5-10 минут до однородной массы, последовательно добавляли остальные ингредиенты композиции : 5 масс. ч ПИЦ , 0,76 масс.ч глицерина, 0,02 масс.ч ДБДЛО и вновь осуществляли перемешивание в течение 5 минут. Полученную смесь заливали в формы и выдерживали 6 суток при температуре 18-25 ° С. Содержание фтора в шунгите составляло 2,57 и 3,50 %.

Композицию на основе полипропиленгликоля готовили следующим образом: в емкость объемом 200 см³ загружали 53 масс.ч.политана марки Р4000, вводили от 10 до 30 масс.ч модифицированного шунгита, перемешивали в течение 5-10 минут до однородной массы, последовательно добавляли остальные ингредиенты: 10.8 масс. ч. ПИЦ, 0,5 масс. ч. глицерина, 24 масс.ч. БФМ , ДБДЛО и вновь осуществляли перемешивание в течение 5 минут.

Деформационно-прочностные показатели определяли по ГОСТ -270-75[8], твердость композиций определяли по ГОСТ 263-75[9].

Обсуждение результатов.

Влияние модифицированного шунгита можно оценить по изменению свойств композиции[8]. Как правило, введение наполнителя меняет морфологию полимера. Поэтому целесообразно оценить влияние фторсодержащего наполнителя, содержащего октафторпентильный фрагмент на свойства композиционного материала на основе политана Р 4000 и сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К.

В данной работе определяли влияние количества фторсодержащего наполнителя на свойства композиционных материалов и изучали физико - механические свойства полученных композиций (рис.1-5).

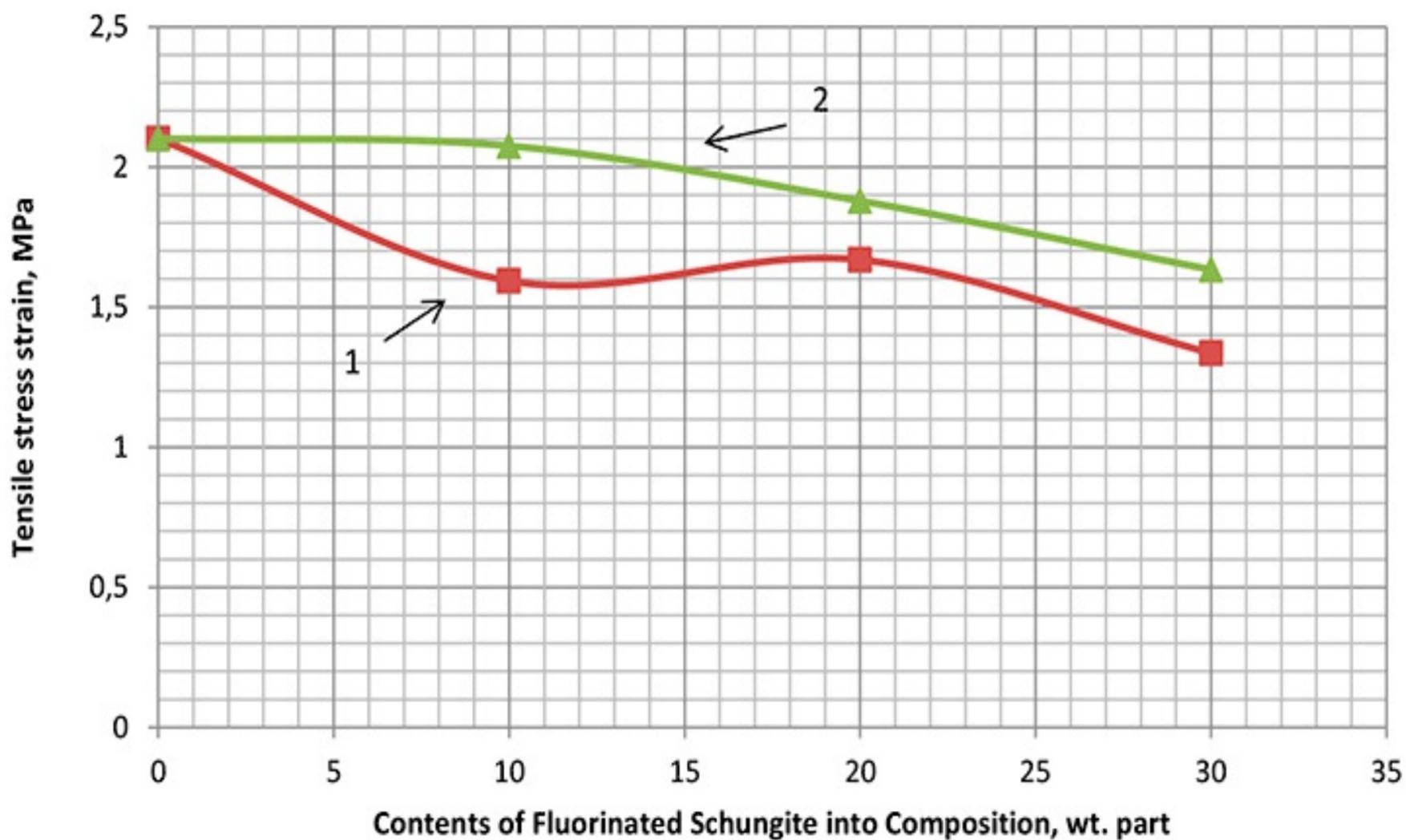


Рис. 1 Зависимость условной прочности при растяжении от количества добавленного фторсодержащего шунгита в композиции на основе политана. 1- содержание фтора 2,57% ; 2 - содержание фтора 3,50%

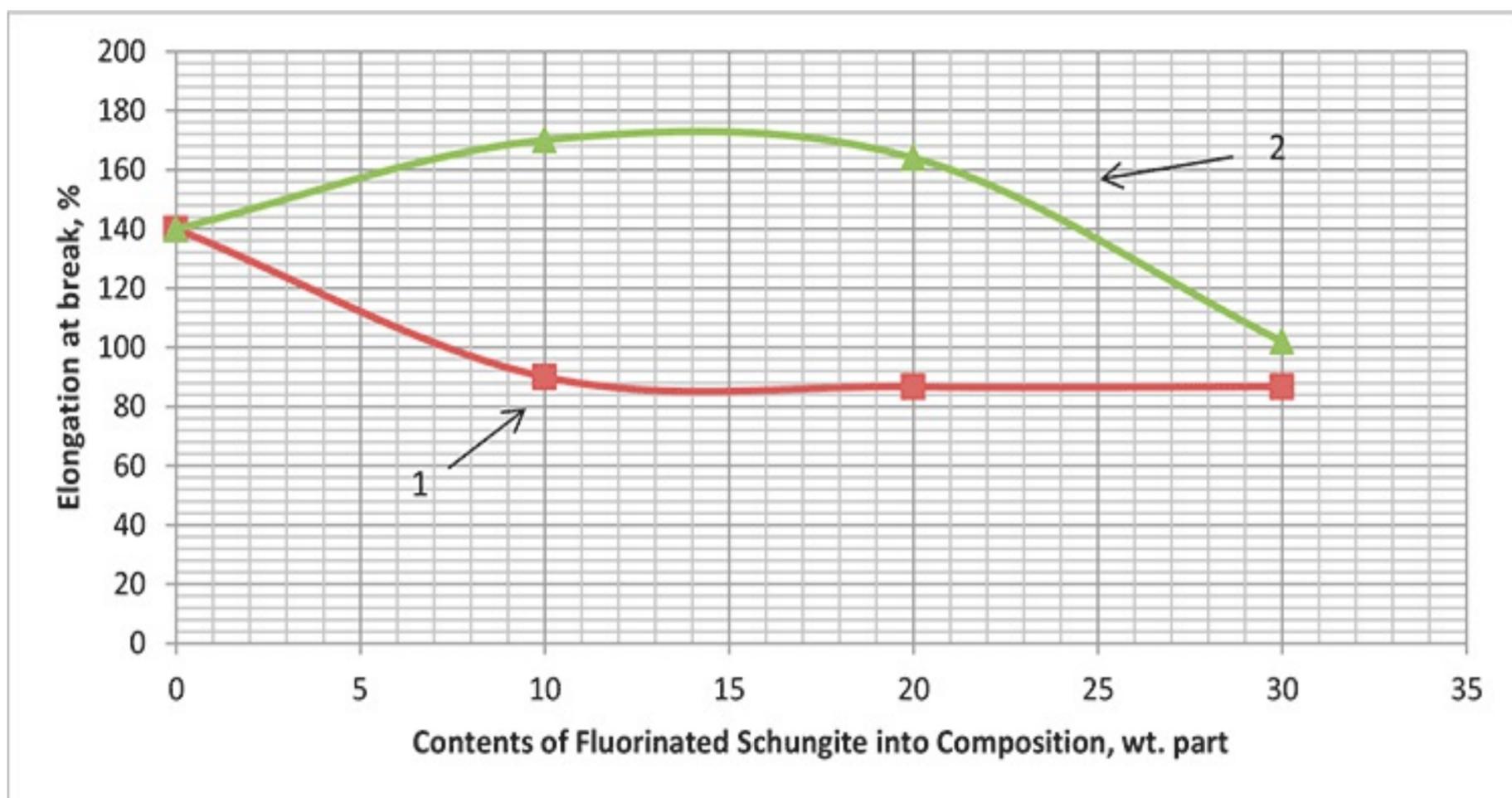


Рис.2. Зависимость относительного удлинения при разрыве от количества добавленного модифицированного шунгита в композиции на основе политана 1- содержание фтора 2,57% ; 2 - содержание фтора 3,50%

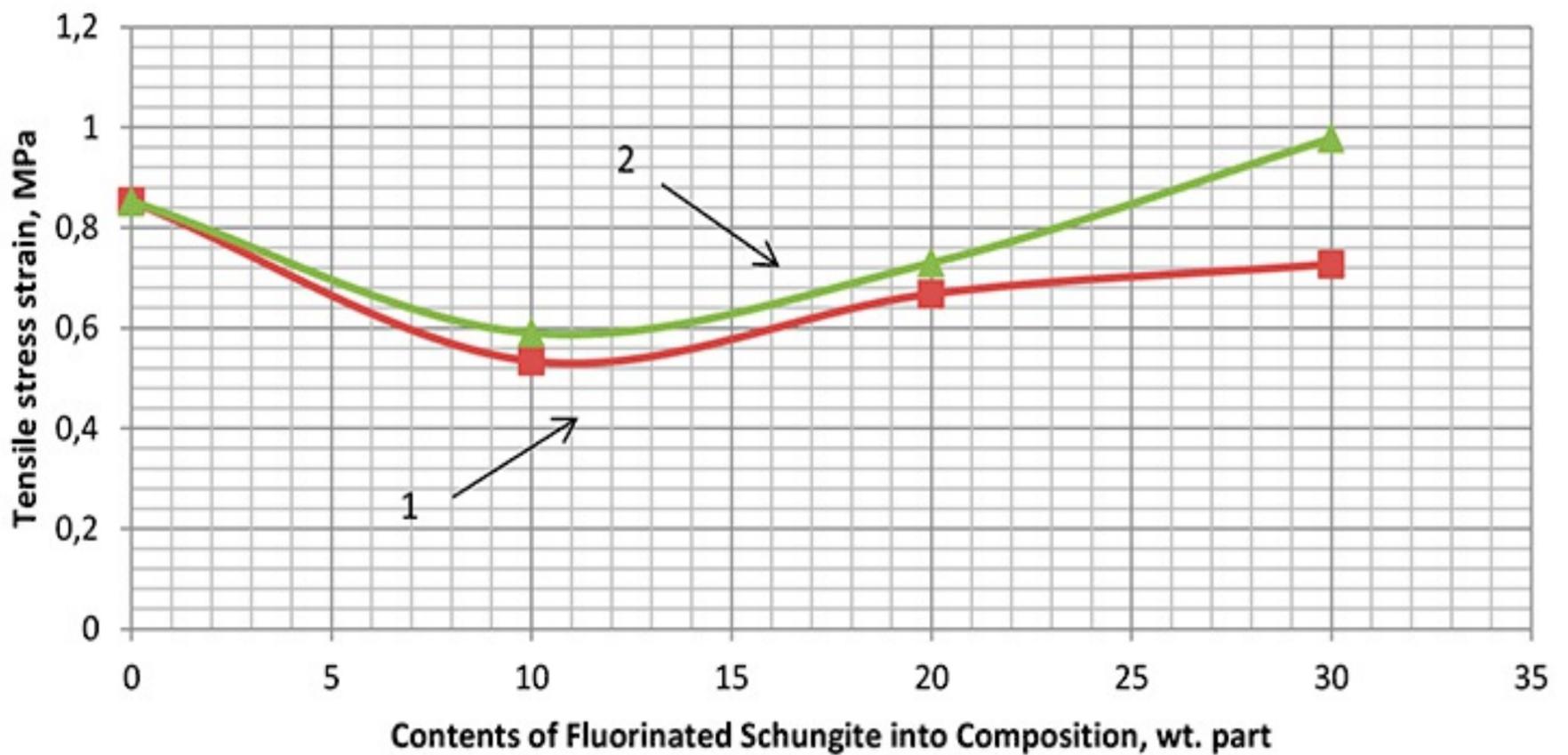


Рис. 3 Зависимость условной прочности при растяжении от количества добавленного фторированного шунгита в композиции на основе сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К. 1 - содержание фтора 2,57% ; 2 - содержание фтора 3,50%

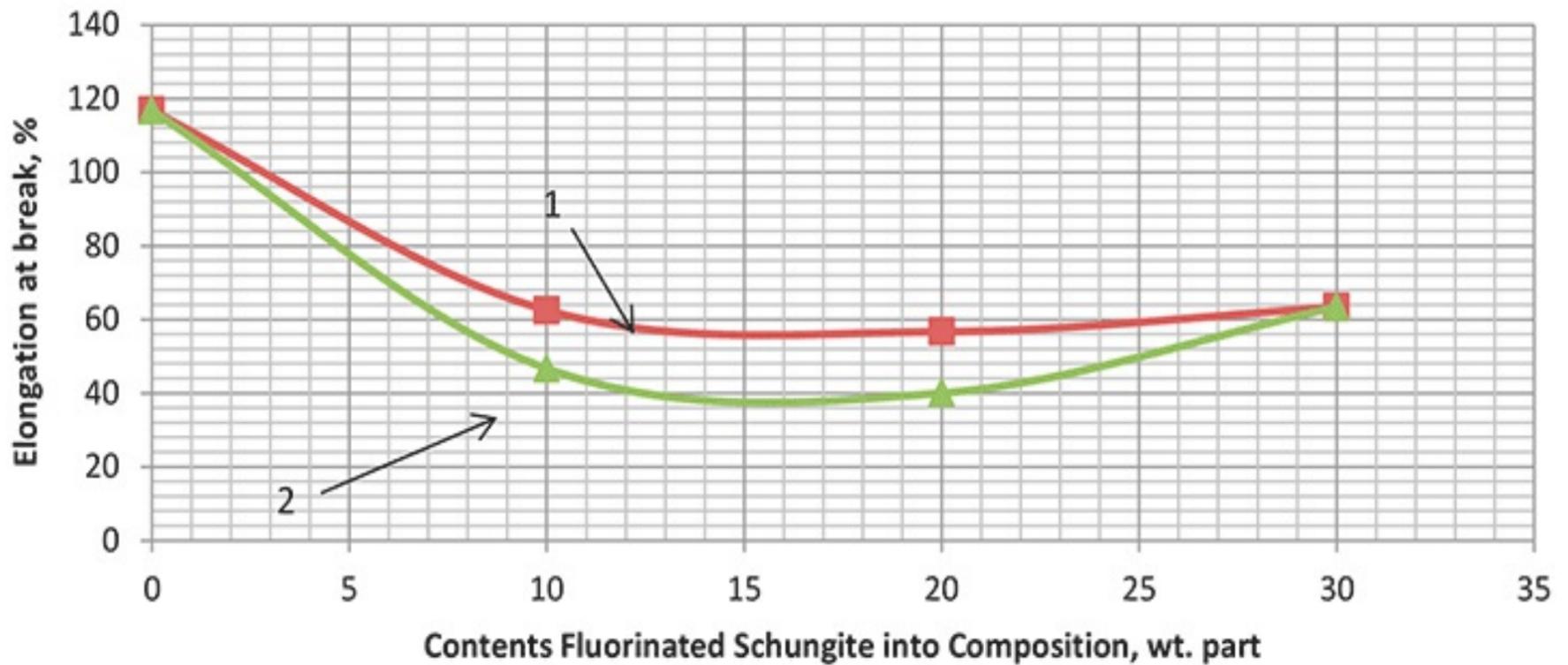


Рис.4 Зависимость относительного удлинения при разрыве от количества добавленного фторированного шунгита в композиции на основе сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К. 1 - содержание фтора 2,57% ; 2 - содержание фтора 3,50%

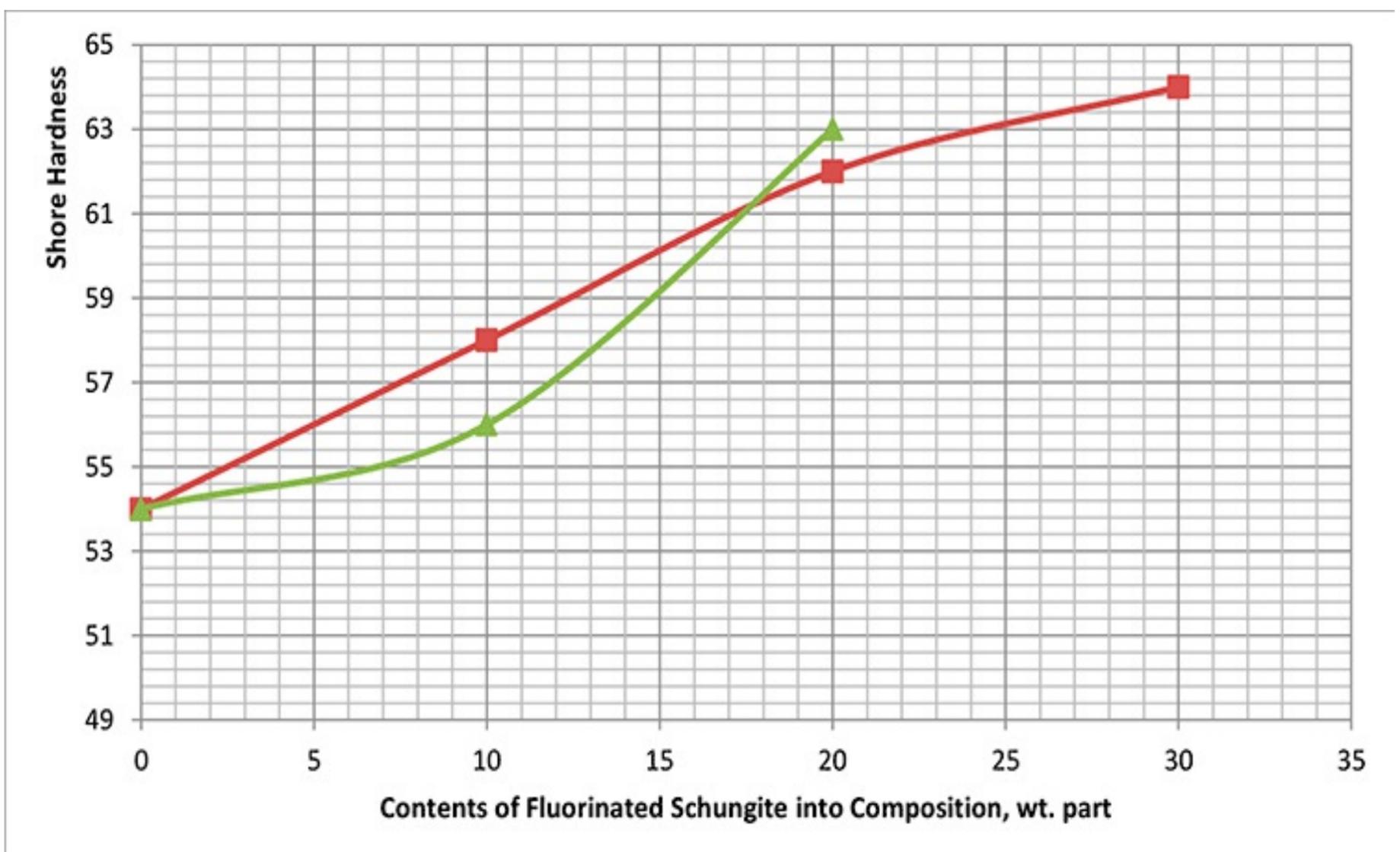


Рис. 5. Зависимость твердости по Шору от количества добавленного фторированного шунгита в композицию на основе сополимера изопрена и бутадиена марки ПДИ-1К. 1- содержание фтора 2,57% ; 2 - содержание фтора 3,50%.

На Рис. 1 показано влияние модифицированного шунгита с различным содержанием фтора на прочность материала из композиции на основе политана Р4000. Из Рис. 1 видно, что содержание фтора приводит к незначительному снижению прочности. При этом относительное удлинение при разрыве (Рис. 2) существенно возрастает в диапазоне дозировок модифицированного шунгита 10-20 масс.ч. при содержании октафторпентильных фрагментов, соответствующем концентрации фтора в модифицированном шунгите 3,50 %. Следует отметить, что твердость по Шору полученных образцов эластомерного материала меняется незначительно (в пределах 62-66 единиц).

При введении шунгита с октафторпентильными фрагментами в композицию на основе сополимера изопрена с бутадиеном марки ПДИ-1К наблюдается заметное увеличение прочности с увеличением количества шунгита до 30 масс.ч. с содержанием фтора 3,50 % (Рис.3). При этом следует отметить снижение относительного удлинения (Рис. 4) и повышение твердости по Шору (Рис. 5) образцов эластомера с увеличением количества вводимого модифицированного шунгита, что связано с увеличением общей степени наполнения композиции.

Выводы

Показано, что модификация шунгита октафторпентанолом и введение фторсодержащего шунгита в полимерные композиционные материалы позволяет регулировать их физико-механические свойства путем изменения концентрации фтора в шунгите и количества фторсодержащего модификатора в композиции.

Список литературы

1. Тимофеева В. А. Структурные изменения поверхности полимерных материалов в условиях объемной и поверхностной модификации по данным атомно-силовой микроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2005.
2. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология/ М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.: под. Ред. А.А. Берлина.-СПб.: Профессия,2008.-560 с.
3. Трение и износ фторсодержащих нанокмполитовполидиенуретан – органоментмориллонит / И.А. Новаков, Н.А. Рахимова, А.В. Нистратов, В.Ф. Желтобрюхов, С.В. Кудашев, О.А. Барковская // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 9 :межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2012. - № 5. - С. 178-182.
4. Влияние гидроксосиликатов металлов на свойства резиновых смесей и их вулканизатов /О.О.Тужиков, Б.А.Буравов, Н.В.Сычев, Ы.А.Ваниев, О.И.Тужиков // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13 :межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 22. - С.80-84
5. Витязь П.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов/ П.А. Витязь, Н.А. Свидунувич. – Минск: Выш. шк., 2010. – 302 с.
6. А.А.Охлопкова,АдриановаО.А.,ПоповС.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными полимерами.- Якутск: Ф. Изд-ва СОРАН, 2003.– 224 с.
7. .Рахимова, Н. А. Гидрофобизация бентонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 49-53. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).
8. ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.
9. ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шор А.
10. Пол.Д.Р. Полимерные системы Д.Р.Пол,К.Б.Банкел.-СПб.:научные основы и технологии: 2009.-606 с.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. проф. А.И. Рахимовым