## Химия в интересах устойчивого развития 31 (2023) 753-758

УДК 54.057:691.175.664 DOI: 10.15372/KhUR2023523 EDN: TRIAHW

# Влияние на механические характеристики полиуретана модифицирующих добавок на основе слоистых тройных гидроксидов MgFeGa и облучения электронами

Т. В. А. НГУЕН<sup>1</sup>, Б. П. ТОЛОЧКО<sup>1,2,3</sup>, Ф. К. ГОРБУНОВ<sup>2,4</sup>, А. А. ФАДИНА<sup>2</sup>, М. А. МИХАЙЛЕНКО<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск (Россия)

E-mail: vananhcnh@gmail.com

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

<sup>3</sup>Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск (Россия)

<sup>4</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск (Россия)

# Аннотация

Исследована зависимость механических свойств полиуретана (твердость и прочность) от содержания введенных частиц слоистого тройного гидроксида MgFeGa и дозы облучения электронным пучком. Найдено оптимальное количество слоистых гидроксидов и оптимальная доза облучения, значительно повышающие прочность при растяжении и твердость полиуретана. Модификация полиуретана путем добавления слоистых тройных гидроксидов магний/железо/галлий в количестве 3 мас. % приводит к повышению прочности при растяжении и твердости на 30.0 и 5.4 % соответственно. Модификация чистого полиуретана облучением при оптимальной дозе (100 кГр) способствует увеличению прочности при растяжении на 27.1 % и твердости на 4.6 %.

Ключевые слова: облучение электронами, слоистые тройные гидроксиды MgFeGa, полиуретан, механические свойства

## введение

Полиуретаны характеризуются хорошей гибкостью, высокой стойкостью к истиранию и широким диапазоном рабочих температур. Рабочая температура может варьироваться от -40 до 100 °C в зависимости от типов полиуретана (ПУ) – жесткие пластмассы, химически активные жидкости, пены или покрытия. Они используются в промышленности, включая автомобильную, строительную, аэрокосмическую и др. [1]. Полимер может быть прочным и в то

© Нгуен Т. В. А., Толочко Б. П., Горбунов Ф. К., Фадина А. А., Михайленко М. А., 2023

же время эластичным, поэтому ПУ стал заменой различных металлов, пластмасс и каучука в технике [2].

Свойства ПУ могут быть улучшены введением различных видов добавок, таких как модифицированная наноглина [3], оксид графита [4], углеродные нанотрубки [5], или обработкой ионизирующим облучением [6]. В работе [6] изучалось влияние <sup>60</sup>Со γ-излучения на механические свойства композитов полидофамин (ПДА)/ ПУ. Результаты показали, что для необлученных образцов прочность на разрыв материала возросла на 27 и 39 % при добавлении 2.5 и 5 % ПДА соответственно, а удлинение при разрыве увеличилось на 10.2 и 9.4 % соответственно. После облучения дозой 100 кГр удлинение при разрыве каждого образца увеличивалось примерно на 15–17 %, в то время как это значение для чистого ПУ уменьшилось примерно на 33.9 % после облучения дозой 200 кГр.

В последние десятилетия большое внимание уделяется использованию слоистых двойных гидроксидов (СДГ) в качестве добавок, способных улучшить как механические, так и огнезащитные свойства полимерных материалов [7]. Ранее СДГ начали применять как адсорбенты [8] и катализаторы [9]. Слоистые двойные гидроксиды представляют собой слоистые материалы с общей формулой  $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+}(A^{\tau-})_{x/m} \cdot nH_2O$  [10]. Слои содержат двухвалентные  $(M^{2+})$  и трехвалентные (M<sup>3+</sup>) катионы металлов, межслоевая область занята обменными анионами (А<sup>*m*-</sup>) и молекулами воды. Для синтеза СДГ часто используют прекурсоры, содержащие двухвалентные катионы металлов  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , Zn<sup>2+</sup>, а также трехвалентные катионы металлов Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>. Кроме того, можно получить структуры СДГ, которые содержат более одного двухвалентного и/или трехвалентного катиона. Такие вещества известны как слоистые тройные гидроксиды (СТГ). Путем варьирования природы катионов металлов, их соотношений и межслоевых анионов можно создавать большое разнообразие типов СТГ с различными свойствами.

Цель данной работы состоит в оценке влияния облучения электронами в разной дозе и добавок слоистого тройного гидроксида магния, железа и галлия (MgFeGa-CTГ) на механические свойства ПУ – растяжение и твердость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

В работе использованы следующие химические вещества без дополнительной очистки:

 сульфат магния (MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, ГОСТ 4523-77, АО "Реахим", Россия);

— гексагидрат хлорида железа(III) (FeCl $_3 \cdot 6H_2O$ , ГОСТ 4147-74, АО "Реахим");

- гидроксид натрия (NaOH, ГОСТ 4328-77, ПАО "Химпром", Россия);

— сульфат галлия (Ga $_2(\mathrm{SO}_4)_3,$  ТУ-6-09-5285-68, ПАО "Химпром");

 форполимер СКУ-ПФЛ-100 (ТУ 2294-003-46898377-2001, ООО "Сурел", Россия);  – отвердитель МОСА (САЅ № 101-14-4, ООО "Сурел", Россия).

Для измерения кислотности растворов (pH) использовался pH-метр "B3OP MAPK-903" (Россия).

# Синтез MgFeGa-CTГ

Предварительные исследования показали, что порошок MgFeGa-CTT с молярным соотношением катионов  $Mg^{2^+}$ :  $[Fe^{3^+}: Ga^{3^+}] = 2$ : [0.67 : 0.33] демонстрирует максимальный эндотермический эффект при термическом разложении, следовательно, данный образец может быть использован как антипирен для полимеров.

Образец MgFeGa-CTГ синтезировали методом соосаждения [10]. Соли на основе катионов Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и Ga<sup>3+</sup> растворяли в дистиллированной воде. Далее рН системы повышали до 10 введением раствора 3M NaOH. Полученную суспензию непрерывно перемешивали в течение 1 ч с последующим термостатированием в течение 20 ч. Весь процесс синтеза MgFeGa-CTГ проводился при 60±5 °С. Далее суспензию фильтровали, промывали с последующей сушкой при 70 °С в течение 24 ч. Образцы СТГ измельчали в корундовых барабанах центробежнопланетарной мельницы ЭИ-150 (разработка ИХТТМ СО РАН, Россия) и фракционировали с применением сита, размер ячейки которого составил 0.25 мм.

# Приготовление композитов MgFeGa-CTГ/ПУ

Синтез и модифицирование ПУ осуществляли согласно методике, описанной в [11]. Модификаторы на основе MgFeGa-CTГ вводили в преполимер в количестве 1, 3 и 5 мас. %.

### Методы исследования

Испытание на прочность при растяжении полиуретана и композитов на его основе. Испытание на прочность при растяжении ПУ и композитов на его основе проводили на разрывной машине Instron 5944 (США) в соответствии с ГОСТ 11721 [12].

**Твердость полиуретана и композитов на** его основе. Твердость по Шору А образцов измеряли твердомером с цифровым индикатором "Восток-7" (Россия).

Рентгенофазовый анализ. Порошковые рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в монохроматизированном  $CuK_{\alpha}$ -излучении ( $\lambda = 1.5406$  Å) в диапазоне углов 5–70° по 20 с шагом сканирования  $0.02^{\circ}$  и временем накопления 0.2 с.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия. ИКспектры регистрировали на спектрометре "Инфралюм-801" (Россия) в таблетках из КВг в диапазоне волновых чисел 500-4000 см<sup>-1</sup>.

Облучение электронами. Образцы облучали пучком электронов высокой энергии (ЭВЭ) с дозами облучения 100, 300 и 600 кГр на воздухе при комнатной температуре. Пучок ЭВЭ генерировался ускорителем электронов модели ИЛУ-6, расположенном на базе ИЯФ СО РАН (Новосибирск). Эксперименты проводились при следующих условиях облучения: энергия электронов 2.4 МэВ, импульсный ток пучка 328 мА, длительность импульса 0.6 мс, частота следования импульсов 2.5 Гц, скорость транспортировки под пучком 2 см/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния облучения электронами и различного количества модификатора MgFeGa-CTГ на механические характеристики ПУ были проведены испытания исходного ПУ и модифицированных композитов MgFeGa-CTГ/ПУ и определены твердость по Шору А и прочность при растяжении образцов (рис. 1, 2 и табл. 1).



Рис. 1. Прочность полиуретана при растяжении в зависимости от содержания модификатора MgFeGa-CTГ (*a*) и дозы облучения электронами (б). Здесь и на рис. 2–4: ПУ – полиуретан; MgFeGa-CTГ – слоистые тройные гидроксиды магния, железа и галлия.



Рис. 2. Твердость ПУ по Шору А в зависимости от содержания модификатора MgFeGa-CTГ (*a*) и дозы облучения электронами (б). Обозн. см. рис. 1.

Содержание	Доза облучения, кГр	Гвердость по Шору А	Прочность	
МFG-СТГ, мас. %			при растяжении, МПа	
0	0	$91.3 \pm 0.1$	$21.0 \pm 0.4$	
	100	$95.5 \pm 0.3$	$26.7 \pm 0.1$	
	300	$96.8 \pm 0.1$	$21.7 \pm 0.2$	
	600	$97.2 \pm 0.2$	$22.0 \pm 0.4$	
1	0	$96.2 \pm 0.2$	$25.1 \pm 3.0$	
	100	$96.1 \pm 0.2$	$25.6 \pm 1.2$	
	300	$97.4 \pm 0.4$	$21.6 \pm 0.8$	
	600	$97.8 \pm 0.0$	$18.9 \pm 0.5$	
3	0	$96.2 \pm 0.3$	27.3±0.8	
	100	$95.1 \pm 0.4$	$24.3 \pm 1.0$	
	300	$96.0 \pm 1.0$	$21.9 \pm 0.6$	
	600	$96.4 \pm 0.8$	$18.4 \pm 0.4$	
5	0	$95.4 \pm 0.5$	$20.8 \pm 1.3$	
	100	$95.3 \pm 0.2$	$22.5 \pm 0.6$	
	300	$96.7 \pm 0.0$	$21.6 \pm 0.9$	
	600	$97.2 \pm 0.4$	$17.9 \pm 0.4$	

ТАБЛИЦА 1 Механические свойства ПУ и композитов MgFeGa-CTГ/ПУ

*Примечание.* ПУ – полиуретан; MgFeGa-CTГ/ПУ – композиты на основе ПУ, модифицированного слоистыми тройными гидроксидами магния, железа и галлия.

В результате введения 3 мас. % модификатора MgFeGa-CTГ в полиуретановую матрицу предел прочности образцов увеличился с 21.0 до 27.3 МПа (см. рис. 1, а). Дальнейшее увеличение содержания модификатора до 5 мас. % приводит к понижению прочности композита до значений, характерных для немодифицированного ПУ (~21 МПа). При этом подобная тенденция наблюдалась и с показателем твердости по Шору А (см. рис. 2, а), который увеличился с 91.3 (немодифицированный ПУ) до 96.2 ед. при добавлении 1 мас. % MgFeGa-СТГ. Дальнейшее увеличение количества MgFeGa-CTГ до 5 мас. % привело к незначительному снижению твердости композитов. Повышение прочности при растяжении ПУ после введения в его состав модификатора обусловлено сильными взаимодействиями между гидроксильными группами MgFeGa-CTГ и полярной группой цепей ПУ, что увеличивает адгезию полимера с поверхностью модификатора. Снижение предела прочности при растяжении образцов с высоким содержанием MgFeGa-CTГ связано с тенденцией к агрегации частиц СТГ в полимерной матрице, что приводит к большей вероятности отслоения и разрушения из-за плохой межфазной адгезии [13].

Механические характеристики ПУ существенно возрастают при облучении в небольших дозах (см. рис. 1, б): в результате облучения дозой 100 кГр предел прочности при растяжении увеличился на 27 % – с 21.0 до 26.7 МПа. Данный эффект происходит в результате поперечного сшивания макромолекул полиуретановой матрицы при облучении. Дальнейшее увеличение поглощенной дозы привело к значительному снижению прочности ПУ при растяжении за счет разрушения связей в полимерной матрице [6].

Твердость по Шору А увеличивается как в результате модифицирования полиуретановой матрицы MgFeGa-CTГ - с 91.3 до 96.2 ед. (см. рис. 2, а), так и при облучении электронами дозой до 600 кГр - с 91.3 до 97.2 ед. (см. рис. 2, б). При этом прослеживается определенная тенденция увеличения твердости композитов MgFeGa-CTГ/ПУ на несколько единиц при росте дозы облучения независимо от содержания модификатора MgFeGa-CTГ (см. табл. 1). Очевидно, механические свойства композита зависят от содержания модификатора, надмолекулярной структуры полимерной матрицы и уровня взаимодействия между ними. Однако необходимо учитывать разную направленность радиационного воздействия на прочность и твердость композитов на основе ПУ.

Из данных табл. 1 видно, что предел прочности при растяжении композитов MgFeGa-СТГ/ПУ при одинаковой дозе облучения снижается с увеличением содержания модификатора MgFeGa-CTГ в полимерной матрице. Механическая прочность при растяжении композитов при облучении 100 кГр возрастает на 27 %, а при дозах 300 и 600 кГр этот показатель примерно



Рис. 3. Рентгенограммы частиц MgFeGa-CTГ до и после облучения электронами: 0 (1) и 600 кГр (2). Обозн. см. рис. 1.

одинаков для композитов и немодифицированного образца ПУ. При небольшой дозе облучения (100 кГр) предел прочности образцов снижается с 26.7 до 22.5 МПа с увеличением содержания модификатора с 0 до 5 мас. %. При облучении дозой 300 кГр прочность всех образцов примерно равна и соответствует 21.7±0.2 МПа, в то время как после облучения дозой 600 кГр увеличение содержания модификатора в полиуретановой матрице с 0 до 5 мас. % приводит к снижению данного показателя с 22.0 до 17.9 МПа.

Изменение механических характеристик полимерных материалов в результате их модифицирования и облучения электронами может быть связано с ослаблением структуры частиц MgFeGa-CTГ под действием облучения и образованием дефектов при увеличении количества модификатора. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии MgFeGa-CTГ до и после облучения дозой 600 кГр (как пример влияния облучения на структуру модификатора) представлены на рис. 3, 4 и в табл. 2.

На рентгенограммах частиц MgFeGa-CTГ (см. puc. 3) видно изменение положения рефлексов (003) и (006), которые характеризуют межслоевое расстояние, а также уширение и уменьшение их интенсивности после облучения образца электронами. Положения этих пиков смещались в сторону меньших углов по 20: с 11.403 и 22.879° в необлученном до 11.189 и 22.549° в облученном образце для рефлексов (003) и (006) соответственно. Эти изменения свидетельствуют о расширении межслоевых расстояний и об искажении структуры СТГ.



Рис. 4. ИК-спектры частиц MgFeGa-CTT до и после облучения электронами: 0 (1) и 600 кГр (2). Обозн. см. рис. 1.

ИК-спектры частиц MgFeGa-CTГ до и после облучения представлены на рис. 4. Видно, что у облученного образца наблюдается уширение пиков и появление многочисленных полос, относящихся к валентным колебаниям гидроксильных групп в слоях СТГ и/или к физически адсорбированным молекулам воды [14, 15].

Наблюдаемые согласно данным РФА и ИКспектроскопии изменения свойств облученных частиц MgFeGa-CTГ обусловливают превращения в структуре СТГ [16], которые, вероятно, являются причиной ослабления взаимодействия между частицами СТГ и полимерной матрицей и, как следствие, приводят к снижению предела прочности при растяжении облученного полиуретанового композита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы механические свойства ПУ и его композитов при различном содержании MgFeGa-CTT (до 5 мас. %) и разных дозах об-

## ТАБЛИЦА 2

Данные рентгенофазового анализа модификатора MgFeGa-CTГ\* до и после облучения электронами

Параметр	Рефлекс				
	(003)		(006)		
Доза облучения, кГр	0	600	0	600	
20, град	11.403	11.189	22.879	22.549	

\* Слоистые тройные гидроксиды магния, железа и галлия.

лучения электронным пучком (до 600 кГр). Определено, что, варьируя количество модификатора MgFeGa-CTГ и дозу облучения, можно значительно повысить прочность при растяжении и твердость ПУ и композитов на его основе. В результате введения 3 мас. % модификатора MgFeGa-CTГ в полиуретановую матрицу предел прочности образцов увеличился с 21.0 до 27.3 МПа, а твердость по Шору А с 91.3 до 96.2 ед. Установлено возрастание предела прочности при растяжении композитов на 27 % при облучении электронной дозой 100 кГр. При увеличении содержания модификатора в полиуретановой матрице с 0 до 5 мас. % прочность полимерных материалов после облучения дозой 600 кГр снижается с 22.0 до 17.9 МПа.

Полученные результаты могут быть использованы для создания композитов на основе ПУ с заданными механическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН № FWUS-2021-0004 и федеральной целевой программы в соответствии с Соглашением № 075-15-2021-1359 от 13.10.2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0015).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. 1112 p.
- 2 Das A., Mahanwa P. A brief discussion on advances in polyurethane applications // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 2020. Vol. 3, No. 3. P. 93-101.
- 3 Moon S., Kim J., Nah C., Lee Y. Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders // Eur. Polym. J. 2004. Vol. 40, No. 8. P. 1615–1621.
- 4 Nguyen D. A., Lee Y. R., Raghu A. V., Jeong H. M., Shin C. M., Kim B. K. Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet // Polym. Int. 2009. Vol. 58, No. 4. P. 412–417.
- 5 Xiong J., Zheng Z., Song W., Zhou D., Wang X. Microstructure and properties of polyurethane nanocomposites rein-

forced with methylene-bis-*ortho*-chloroanilline-grafted multi-walled carbon nanotubes // Composites, Part A. 2008. Vol. 39, No. 5. P. 904-910.

- 6 Lv J., Wang H., Liu Y., Chen J., Chen H., Xu J., Sun J., Zhao H., Zhu C. Nanocomposite enhanced radiation resistant effects in polyurethane elastomer with low fraction of polydoapmine nanoparticles // Compos. Sci. Technol. 2020. Vol. 186. Art. 107908.
- 7 Huang S.-C., Deng C., Wang S.-X., Wei W.-C., Chen H., Wang Y.-Z. Electrostatic action induced interfacial accumulation of layered double hydroxides towards highly efficient flame retardance and mechanical enhancement of thermoplastic polyurethane/ammonium polyphosphate // Polym. Degrad. Stab. 2019. Vol. 165. P. 126-136.
- 8 Копкова Е. К., Майоров Д. В., Кондратенко Т. В. Получение и исследование структурно-поверхностных и сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия, модифицированных полиэтиленгликолем // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21, № 6. С. 894-904.
- 9 Bhuvaneswari K., Palanisamy G., Pazhanivel T., Maiyalagan T. r-GO supported  $g-C_{3}N_{4}/NiMgAl$  layered triple hydroxide hybrid as a visible light photocatalyst for organic dye removal // Colloids Surf., A. 2020. Vol. 602. Art. 125078.
- 10 Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties, and applications // Catal. Today. 1991. Vol. 11, No. 2. P. 173–301.
- 11 Горбунов Ф. К., Полубояров В. А., Байкина Л. К., Волоскова Е. В. Влияние нанодисперсного корунда на прочностные характеристики литьевых полиуретанов горячего отверждения // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 71–76.
- 12 ГОСТ 11721-78. Резина пористая. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. 8 с.
- 13 Starukh G., Budzinska V., Brychka S. Ya. Structural characterization, thermal and mechanical properties of polyurethane-MgAl-layered double hydroxide nanocomposites prepared via physical dispersion // Appl. Nanosci. 2019. Vol. 9. P. 987-996.
- 14 Mahjoubi F., Khalidi A., Abdennouri M., Barka N. Zn-Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties // J. Taibah Univ. Sci. 2017. Vol. 11, No. 1. P. 90-100.
- 15 Ouyang Y., Xu Y., Zhao L., Deng M., Yang P., Peng G., Ke G. Preparation of ZnNiAl-LDHs microspheres and their adsorption behavior and mechanism on U(VI) // Sci. Rep. 2021. Vol. 11. Art. 21625.
- 16 Henley E. J., Johnson E. R. The Chemistry and Physics of High Energy Reactions. Washington, D. C.: University press, 1969. 416 p.