

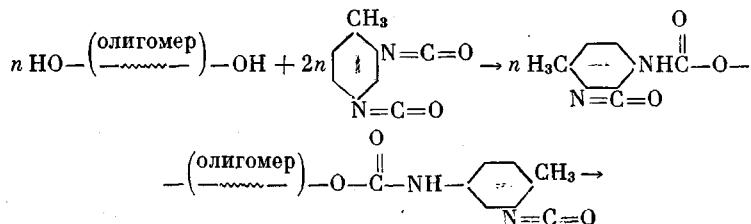
УДК 541.64:539.2

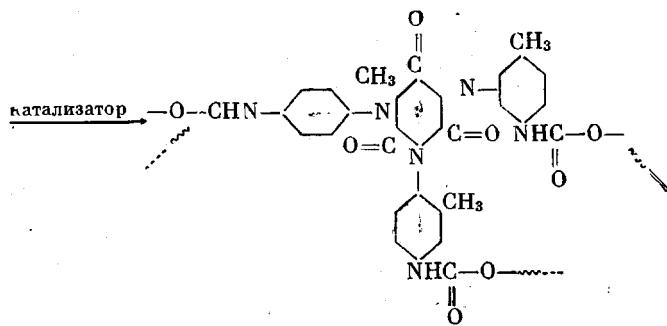
**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ
ТРИИЗОЦИАНУРАТНОЙ СХЕМЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ**

***М. П. Летуновский, Ю. В. Зеленев, Л. Я. Раппопорт,
П. А. Савинский***

Рядом физических методов исследованы закономерности распределения исходных компонентов и характера взаимодействия между ними в системах олигомер — 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), отверженных в присутствии катализатора посредством тримеризации ТДИ, при различном содержании исходных компонентов и природы олигомера. Показано, что при исходном соотношении функциональных групп $\text{OH} : \text{NCO} = 1 : 2$ в результате реакции тримеризации получаются относительно регулярные спицовые системы, в которых роль спивок играют изоциануратные циклы. Содержащийся в избытке ТДИ тримеризуется с образованием отдельной фазы, степень дисперсности которой зависит от склонности избыточного ТДИ к агрегации в процессе реакции тримеризации. Триизоциануратные включения играют роль своеобразного активного наполнителя, приводя к значительному росту модуля и прочности на разрыв полученных сеточных полимеров. Влияние включений тримеризованного ТДИ на релаксационные свойства исследованных систем целиком определяется характером взаимодействия между цепями спицового олигомера и триизоциануратными включениями, а также степенью дисперсности фазы, образованной последними. В случае полимеров на основе сложного полярного олигоэфира обнаружен релаксационный процесс в области $70-90^\circ$, обусловленный диссоциацией водородных связей.

Используя способность диизоцианата образовывать циклические триизоциануратные структуры под действием ряда катализаторов, можно получать спицевые полимеры, свойства которых изменяются в зависимости от содержания изоциануратных циклов в полимере. В качестве исходных компонентов при синтезе этих полимеров, относящихся к классу полиуретанов, используются различные олигомеры, содержащие концевые гидроксильные группы и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ). При исходном соотношении функциональных групп $\text{OH} : \text{NCO} = 1 : 2$ в результате реакции тримеризации получаются относительно регулярные спицовые системы, в которых роль спивок играют изоциануратные циклы [1, 2].





Содержание последних в полимере можно варьировать в широких пределах, изменения соотношение OH : NCO.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что увеличение содержания диизоцианата в исходной реакционной смеси сопровождается значительным ростом модуля упругости и предела прочности на разрыв подобных полимеров [2]. В связи с этим можно предположить, что при избыточном содержании групп NCO в исходной смеси циклизующийся в процессе реакции тримеризация избыточной ТДИ способен образовывать отдельную фазу, определенным образом взаимодействующую с полимерной сеткой. Данная работа посвящена исследованию закономерностей распределения исходных компонентов в описанных системах при различном их содержании и характера взаимодействия между ними.

Исследованные полимеры представляли собой системы на основе неполярного олигодиена (ОД, сополимера дивинила и изопрена, $M=4000$) и полярного сложного олигоэфира (ОЭ, полизтиленгликольдицинат, $M=2000$), отверженные в присутствии различных количеств ТДИ. Отверждение систем проводили в две стадии. На первой осуществляли взаимодействие между гидроксильными группами олигомера и изоцианатными — ТДИ при их соотношении в смеси 1:2, в результате которого образовывался макродиизоцианат. На второй стадии — тримеризацию полученного макродиизоцианата и избыточного ТДИ при их совместном присутствии в реакционной

Состав и некоторые механические свойства полиуретанов триизоциануратной схемы отверждения

Олиго- мер	Содержа- ние избы- точного ТДИ, вес. %	σ_p , kG/cm^2	Относи- тельное удлинение при раз- рыве, %	Олиго- мер	Содержа- ние избы- точного ТДИ, вес. %	σ_p , kG/cm^2	Относи- тельное удлинение при раз- рыве, %
ОД	0	15	230	ОЭ	0	400	500
	15	50	120		7	150	200
	30	100	90		17	600	80
	45	125	70				

смеси. Характеристика исследуемых сетчатых полиуретанов триизоциануратной схемы отверждения и некоторые их свойства приведены в таблице. Спектры ЯМР записывали с помощью спектрометра широких линий на частоте 16,3 MHz в виде первых производных соответствующих кривых поглощения. Для исследования динамических механических свойств полимеров использовали метод вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного стержня [3]. Термомеханические кривые снимали в режиме сжатия при постоянной скорости нагрева ~ 1 град/мин.

В электронном микроскопе хорошо заметна структурная неоднородность систем на основе ОД, содержащих избыточный ТДИ (рис. 1), размеры включений, распределенных в аморфной матрице, образованной сшитыми олигодиеновыми цепями, колеблются в пределах 1–8 μm . В случае полимера, не содержащего избыточного ТДИ, такие включения отсутствуют. Из рис. 2, а следует, что спектры ЯМР этих полимеров, записанные при

комнатной температуре, представляют собой кривые сложной формы, состоящие из узкой и широкой компонент. Ширина последней составляет 4–4,5 гс, что совпадает со значением ширины линии чистого тримеризованного ТДИ; интенсивность широкой компоненты возрастает пропорционально содержанию ТДИ. В области температуры стеклования T_c и ниже для

этих систем также характерно наличие сложной формы сигнала ЯМР (рис. 2, б), обусловленное различными вкладами в ширину и второй момент линии ЯМР протонов тримеризованного ТДИ и диеновых цепей.

Известно [4], что появление линий ЯМР сложной формы может быть следствием того, что в системе протонсодержащие атомы входят в состав двух фаз, причем молекулярная структура или подвижность в обеих фазах неодинакова. При этом форма линии ЯМР системы, представляющей собой смесь диспергирующей и распределенной в ней дисперсной фазы, содержащих резонирующие ядра, определяется характером взаимодействия и распределения отдельных компонентов системы.

Рис. 1. Структура полимера на основе ОД, содержащего 45 вес.% избыточного ТДИ; $\times 5400$

Условно можно выделить два крайних случая: дисперсная фаза слабо связана с диспергирующей фазой и полностью сохраняет свою индивидуальность, и дисперсная фаза весьма сильно взаимодействует с диспергирующей фазой. В первом случае линия ЯМР будет четко выраженной двухкомпонентной, и в предельном случае отсутствия взаимодействий должна аддитивно слагаться из сигналов от каждой из фаз. Во втором — линия ЯМР должна представлять собой однокомпонентную кривую при условии достаточно равномерного распределения дисперсной фазы в системе. Таким образом, анализ данных, полученных методом ЯМР, позволяет утверждать, что обнаруженные методом электронной микроскопии включения представляют собой тримеризованный избыточный ТДИ, выделившийся в виде отдельной фазы.

С целью выяснения характера взаимодействия между отдельными компонентами систем на основе ОД рядом физических методов были исследованы их релаксационные свойства. На рис. 3 представлены результаты исследования полимеров на основе ОД динамическим механическим и термомеханическим методами. Из полученных экспериментальных данных следует, что область стеклования этих систем расположена в интервале температур -70 — -80° и весьма слабо зависит от содержания ТДИ. При увеличении содержания ТДИ величины действительной части модуля E' и скорости звука C в области выше T_c значительно возрастают, а деформируемость — понижается. В интервале $T < T_c$ аналогичные зависимости выражены гораздо менее ярко.

На основании полученных данных можно заключить, что избыточный ТДИ, тримеризующийся в реакции отверждения с образованием ярко выраженной отдельной фазы, играет роль своеобразного активного наполнителя, приводящего к значительному росту прочности при растяжении σ_p , и действительной части модуля E' данных полимеров в области $T > T_c$ (при увеличении содержания избыточного ТДИ от 0 до 45% σ_p и E' возрастают в 8,3 и 5,1 раза соответственно). Четко выраженный эффект усиления, обусловленный присутствием включений тримеризованного ТДИ, можно объяснить наличием специфических связей на границе раздела фаз триизоцианурат — спитый ОД, более интенсивными по сравнению с взаимодей-



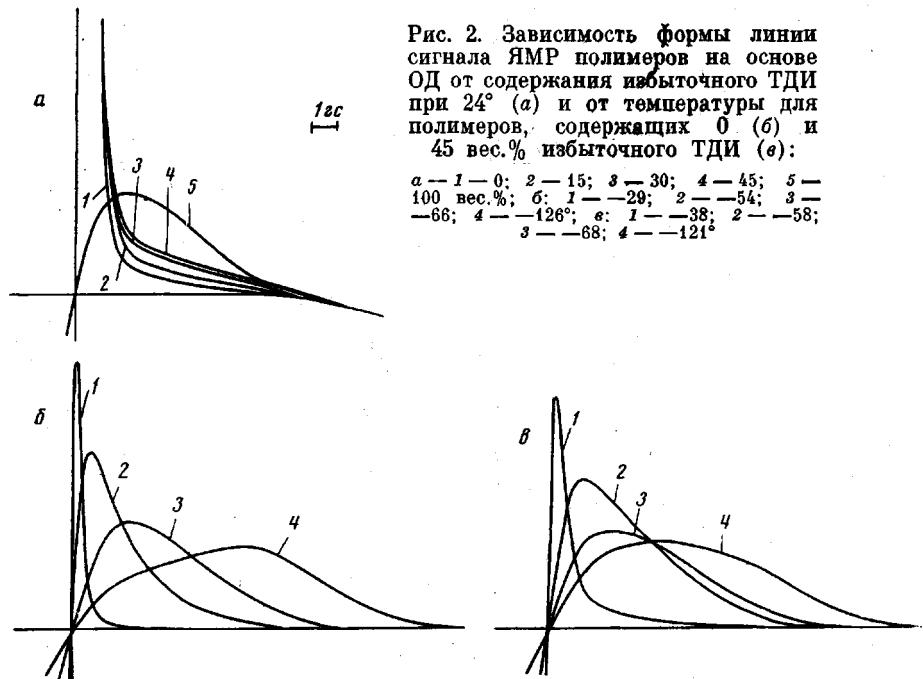


Рис. 2. Зависимость формы линии сигнала ЯМР полимеров на основе ОД от содержания избыточного ТДИ при 24° (а) и от температуры для полимеров, содержащих 0 (б) и 45 вес.% избыточного ТДИ (с):

а — 1 — 0; 2 — 15; 3 — 30; 4 — 45; 5 — 100 вес.%; б: 1 — 29; 2 — 54; 3 — 66; 4 — 126°; с: 1 — 38; 2 — 58; 3 — 68; 4 — 121°

ствиями между олигодиеновыми цепями [5]. Данные связи можно разделить на два типа: 1) физические взаимодействия на границе раздела фаз и 2) химические связи между включениями тримеризованного ТДИ, присутствующими в виде отдельной фазы и триизоциануратными фрагментами, служащими узлами полимерной сетки, а также аллофанатные связи, образование которых в процессе реакции отверждения в присутствии избыточного ТДИ вполне вероятно.

Отмеченная выше слабая зависимость T_c полимеров на основе ОД от содержания ТДИ не противоречит выводу о наличии специфических связей на границе раздела фаз тримеризованный ТДИ — ОД; она характерна для многих полимерных систем, содержащих активный наполнитель, например, состава сшитый полиен — сажа [5, 6].

Согласно современным представлениям [7], влияние частиц наполнителя на молекулярную подвижность в полимере определяется характером взаимодействий на границе раздела фаз полимер — наполнитель и степенью дисперсности наполнителя, т. е. суммарным объемом полимерной фазы, испытывающей взаимодействие с поверхностью частиц наполнителя. Так как имеет место усиление систем на основе ОД, содержащих избыточный ТДИ, необходимо сделать вывод, что слабое влияние включений тримеризованного ТДИ на T_c этих систем обусловлено их низкой степенью дисперсности.

При замене неполярных цепей ОД на полярные олигоэфирные поведение аналогичных систем резко меняется. В электронный микроскоп сколько-нибудь четких признаков гетерогенности полимеров на основе ОЭ не обнаружено, откуда следует вывод о весьма высокой степени дисперсности тримеризованного ТДИ в системах на основе ОЭ.

Так как тримеризация избыточного ТДИ с выделением продукта ее в виде отдельной фазы происходит в процессе отверждения данных систем, то, естественно, что на степень дисперсности триизоциануратных включений и характер их распределения в системе должны оказывать влияние термодинамическая совместимость мономерного ТДИ и неотверженного олигомера, а также склонность избыточного ТДИ к агрегации в процессе реакции тримеризации. Как показывают результаты наших исследований,

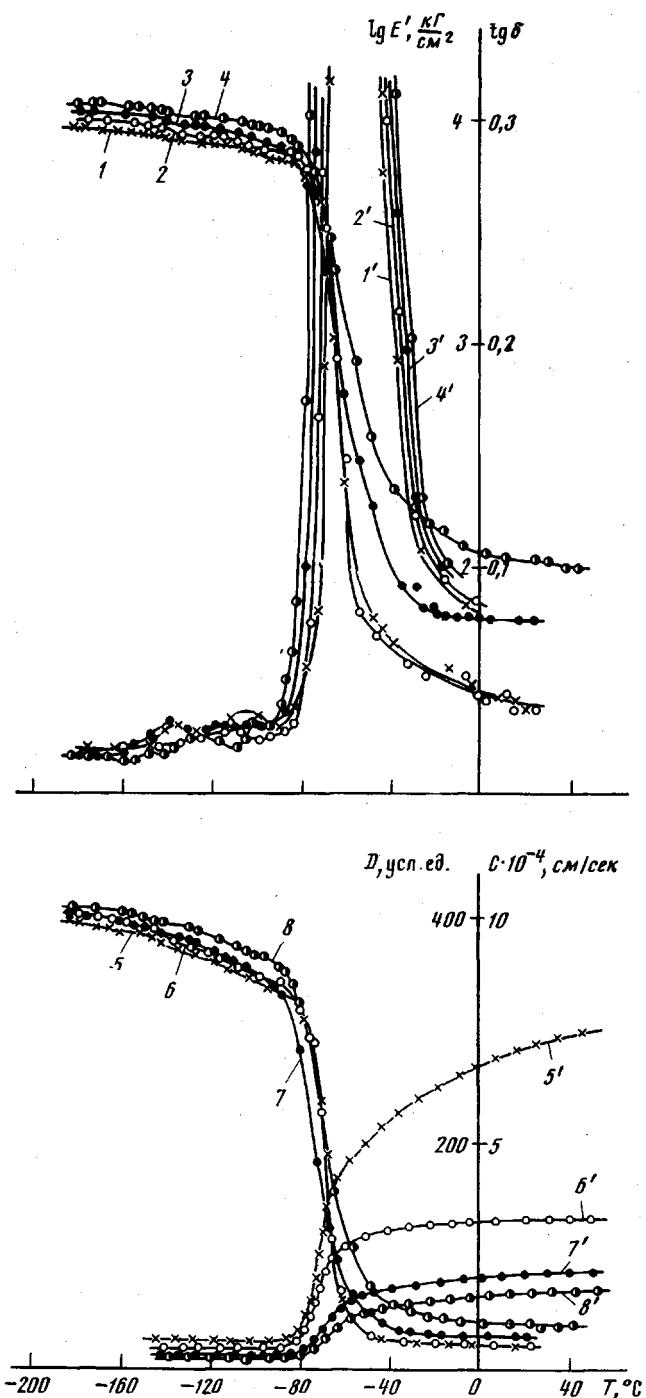


Рис. 3. Зависимость $\lg E'$ (1-4); $\tg \delta$ (1'-4'); скорости звука C (5-8) и величины деформации D ($5'-8'$) от температуры для полимеров на основе ОД с содержанием избыточного ТДИ, равным 0 (1, 1', 5, 5'); 15 (2, 2', 6, 6'); 30 (3, 3', 7, 7') и 45 вес.% (4, 4', 8, 8')

решающее влияние на степень дисперсности тримеризованного ТДИ оказывает второй фактор.

Для полимеров на основе ОЭ, содержащих избыточный ТДИ, характерна сложная форма линии ЯМР в области стеклования, свидетельствующая о сложном характере процесса стеклования этих систем, обусловленном различающейся по объему подвижностью цепей спицового олигомера (рис. 4). Анализ температурных зависимостей величин тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, динамического модуля упругости E' и скорости звука C , а также деформируемости подтверждает данный вывод. Из рис. 5

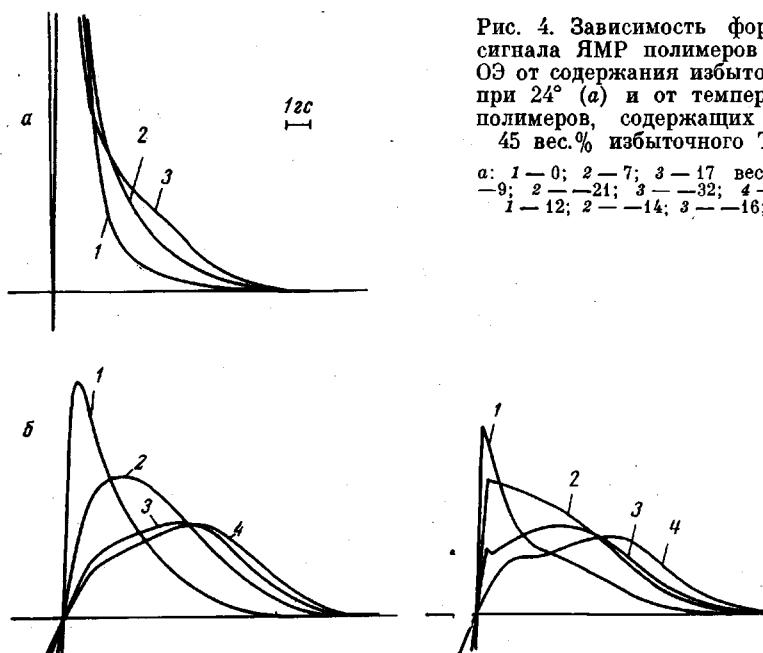


Рис. 4. Зависимость формы линии сигнала ЯМР полимеров на основе ОЭ от содержания избыточного ТДИ при 24° (а) и от температуры для полимеров, содержащих 0 (б) и 45 вес.% избыточного ТДИ (в):
а: 1 — 0; 2 — 7; 3 — 17 вес.%; б: 1 — 9; 2 — 21; 3 — 32; 4 — 87°; в:
1 — 12; 2 — 14; 3 — 16; 4 — 54°

следует, что процесс стеклования полимеров на основе ОЭ осуществляется в две стадии; на кривых температурных зависимостей различных свойств проявляются соответственно две области релаксации. Увеличение содержания ТДИ влияет на эти релаксационные процессы двояко: во-первых, при этом повышаются температуры их проявления, и во-вторых, изменяется вклад каждого из процессов в изменение свойств полимера в соответствующем интервале температур.

Наблюдаемый экспериментально сложный характер проявления процесса стеклования систем на основе ОЭ можно объяснить существованием в сильной степени развитой поверхности раздела между фазами, образованными спицами олигоэфира и тримеризованным ТДИ, обусловленной высокой степенью дисперсности последнего, приближающейся, по-видимому, к молекулярному уровню и, вследствие этого, значительного числа цепей ОЭ, испытывающих взаимодействия с включениями триизоцианурата. В результате данных взаимодействий подвижность цепей ОЭ в местах триизоциануратных включений в значительной мере ограничена. С учетом малой вероятности абсолютно равномерного распределения включений тримеризованного ТДИ в системе этот факт предопределяет наличие в объеме спицового полимера областей с различающейся степенью подвижности цепей ОЭ. Постепенное вырождение низкотемпературного процесса и возрастание вклада высокотемпературного процесса в изменение различных свойств этих полимеров в соответствующих интервалах температур при увеличении содержания ТДИ свидетельствует о возрастании доли

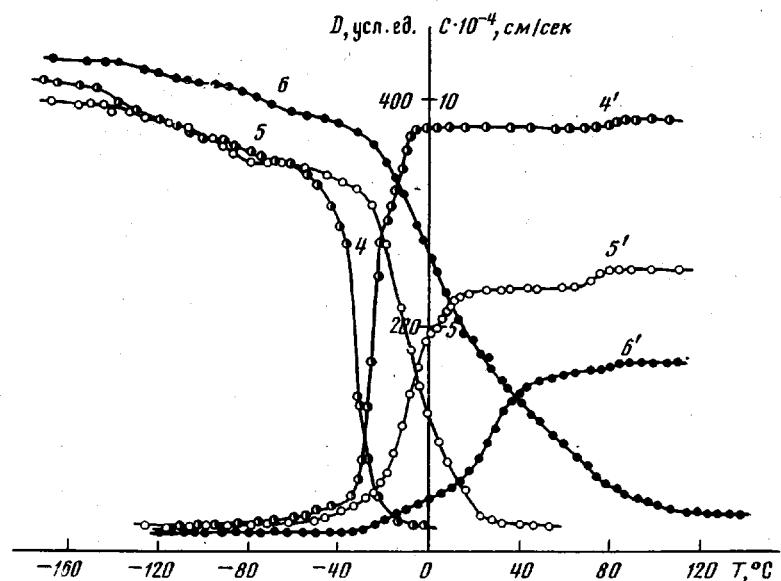
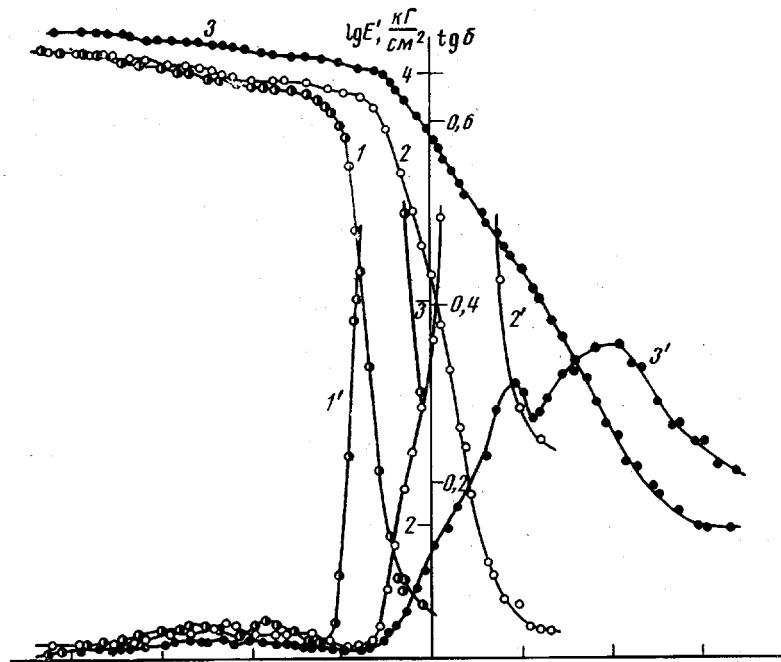


Рис. 5. Зависимость $\lg E'$ (1–3); $\operatorname{tg} \delta$ (1'–3'); C (4–6) и D (4'–6') от температуры для полимеров на основе ОЭ с содержанием избыточного ТДИ, равным 0 (1, 1', 4, 4'); 7 (2, 2', 5, 5') и 17 вес. % (3, 3', 6, 6')

цепей ОЭ, испытывающих взаимодействия с тримеризованным ТДИ и обладающих пониженной подвижностью.

Вводимый в избыток ТДИ и в случае полимеров на основе ОЭ играет роль активного наполнителя, приводя к росту σ_p и E' при комнатной температуре по мере увеличения его содержания (рис. 5, таблица). Однако эффект усиления в данном случае сопровождается изменением физического состояния системы вследствие значительного сдвига области стеклования в сторону повышенных температур.

Московский областной
педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
27 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, П. А. Савинский, А. Г. Савинский, Труды Международной научной конференции по каучуку и резине, Москва, 1969.
2. П. А. Савинский, И. М. Эрлих, Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, Пласт. массы, 1971, № 9, 48.
3. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишев, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
4. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
5. Усиление эластомеров, Сб. статей под ред. Дж. Крауса, «Химия», 1966.
6. M. Baccareda, E. Butta, J. Polymer Sci., 57, 617, 1962.
7. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1968.