

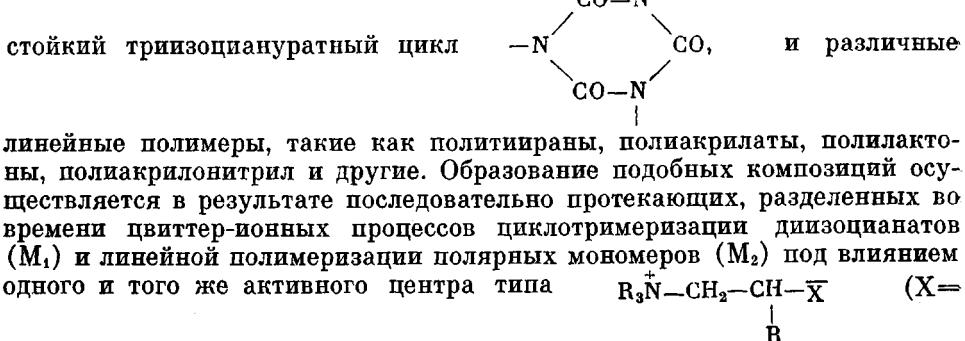
УДК 541.64:547.491

ВЗАЙМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ДИИЗОЦИАНАТОВ

Чернова Ж. Д., Краснер Л. В., Лебедева М. Ф., Захаров С. К.,
Борисова Т. И., Белоновская Г. П.

Двухстадийной полимеризацией смеси диизоцианатов с различными олигоэфиракрилатами под влиянием третичных аминов или их комбинаций с инициаторами радикального типа синтезированы густосетчатые полимерные композиции типа взаимопроникающих сеток. Исследованы их физико-механические свойства и диэлектрическая релаксация, сделаны заключения о морфологических особенностях полученных систем.

Густосетчатые полимерные композиции на основе диизоцианатов, представляющие собой полузаимопроникающие полимерные сетки (полу-ВПС) первого типа, достаточно широко изучены и вопросам их синтеза, механизма формирования, морфологии и физико-механических свойств посвящено значительное число публикаций [1–4]. В этих композициях при определенных составах вынужденно совмещаются жесткая полизоцианатная сетка, основной структурной единицей которой является термо-



Представляло определенный интерес разработать способ получения и изучить основные свойства густосетчатых ВПС на основе диизоцианатов. Этот тип ВПС может быть синтезирован двумя путями. В первом случае синтез проводится как и для получения полу-ВПС, но в систему дополнительно вводят спивающий агент (дивинилбензол, олигоэфиракрилат и т. п.) и в обязательном порядке инициатор радикального типа. Во втором методе в качестве M_2 используются бифункциональные олигомеры определенного строения. Оба процесса формирования ВПС проходят двухстадийно.

В первом случае в композициях сочетается жесткая полизоцианатная сетка с сеткой M_2 , густота сшивки которой задается экспериментом, во втором – совмещаются две густые сетки, параметры которых определяются строением диизоцианата и олигомера. Мы выбрали второй путь и разработали способ получения густосетчатых ВПС на основе диизоцианатов и олигоэфиракрилатов (ОЭА).

Формирование ВПС этого типа может быть представлено схемой, приведенной на рис. 1. В качестве M_1 использовали толуилендиизоцианат

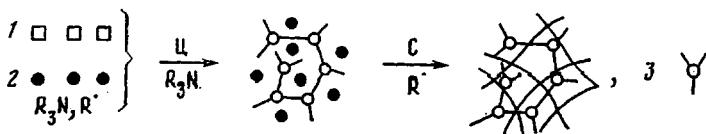


Рис. 1. Схема формирования полных ВПС: R[•] – инициатор радикального типа, Ц – циклопримеризация, С – образование сетки; 1 – диизоцианат, 2 – ОЭА, 3 – триизоциануратный цикл

(ТДИ), в качестве M₂ – диметакрилаты этиленгликоля (ТГМ-3, ТГМ-4 и ТГМ-13). В дальнейшем состав полученных полимерных композиций ВПС условно обозначается исходным составом мономеров ТДИ и ТГМ.

ТДИ сушили над цеолитом, перегоняли в вакууме в атмосфере сухого аргона, температура кипения 386 К (7 мм рт. ст.).

Использовали технические ТГМ-3, ТГМ-4 и ТГМ-13 без дополнительной очистки. ТГМ-3 и ТГМ-4 представляли собой смесь диметакриловых эфиров моно-, ди-, три-, тетра- и пентаэтиленгликолов.

Этиленгликоль	моно	ди	три	тетра	пента
ТГМ-3, вес. %	18	23	42	14	—
ТГМ-4, вес. %	2	42	46	47	10

ТГМ-13 имел т. пл. 289 К, число омыления 154,78 мг КОН/г, кислотное число 0,54 мг КОН/г, [гидрохинон]=0,014%, [ОН]=0,24%, бромное число 43,6 г Br/100 г.

ВПС на основе ТДИ и ОЭА получали с использованием комбинации третичных аминов с инициаторами радикального типа – тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА), промотированного этиленсульфидом (ЭС), и ДАК.

Совокупность физических свойств таких смешанных полимерных систем, состоящих из двух полимерных сеток разного строения, среди прочих факторов должна определяться фазовой структурой. Последняя может зависеть от состава, совместимости компонентов и от влияния строения первоначально образованной сетки на пространственную полимеризацию второго компонента.

В работе были исследованы некоторые физико-механические свойства и морфологические особенности синтезированных полимерных композиций.

Для измерения деформационно-прочностных характеристик (предела прочности при растяжении σ, удлинения при разрыве ε, модуля упругости E) полимерные композиции получали в виде пластин. В ампулу загружали ДАК, мономеры, ТМЭДА (0,05–0,1 мол.% к ТДИ), ЭС (10 моль/моль ТМЭДА) и тщательно перемешивали. Затем содержимое ампулы переводили в форму с рабочим объемом 60×60×4 мм и герметизировали. Форму выдерживали при комнатной температуре, затем подвергали ступенчатому прогреванию.

Деформационно-прочностные характеристики композиций (σ, ε, E) определяли при комнатной температуре на универсальной разрывной машине «Инстрон» при скорости перемещения зажимов 8·10⁻² мм/с. Значения температур размягчения определены из термомеханических кривых, полученных методом пенетрации на автоматическом приборе [5] при скорости нагревания 1 град/мин. Результаты представлены в таблице. Видно, что оптимальными прочностными свойствами, т. е. наибольшим значением σ при одновременно достаточно высокой величине ε, обладают системы, содержащие ТГМ-13. Так, для системы с ТГМ-3 это композиция 6 с 3 мол.% ТГМ-13, а для системы с ТГМ-4 – композиция 16 с 13 мол.% ТГМ-13. В этом случае, вероятно, образуется более эластичная и менее напряженная сетька. Следует отметить, что для системы без ТГМ-13 ни соотношение компонентов, ни максимальная температура прогревания существенно не влияют на деформационно-прочностные свойства.

Для проведения диэлектрических измерений полимерные композиции получали в виде прозрачных пленок толщиной 0,1–0,3 мм. Для этого в ампулу загружали ДАК (2 мол.% к ТДИ), ТДИ, ТГМ-3, ТМЭДА (0,15–0,2 мол.% к ТДИ) и ЭС (10 моль/моль ТМЭДА) и тщательно перемешивали при комнатной температуре. В момент гелеобразования реакционную массу из ампулы переливали на стекло с тефлоновой прокладкой, фиксирующей толщину образца, и накрывали таким же стеклом. Систему выдерживали в течение нескольких часов при комнатной температуре. Затем образцы подвергали ступенчатому прогреванию при 370–420 К. Полноту отверждения контролировали по содержанию азота.

Исследования внутримолекулярной подвижности диэлектрическим методом были проведены на композициях ТДИ – ТГМ-3, содержащих 80, 67 и 50 мол.% ТГМ-3. Полнота отверждения повышалась постепенным прогревом до 470 К. Были измерены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tg δ при частоте 1 кГц.

На рис. 2 приведены температурные зависимости tg δ для композиции с 80 мол.% ТГМ-3, отверженной по двум режимам – при 370 и 470 К. Здесь же для сопоставления нанесены аналогичные кривые для гомополимеров ТДИ и ТГМ-3, отверженных в тех же условиях. Видно, что слабосшитый ПТДИ проявляет две области релаксации дипольной поляриза-

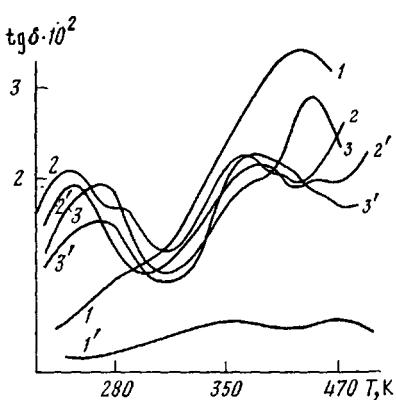


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ образцов ПТДИ (1, 1'), ПТГМ-3 (2, 2') и композиции с 80 мол. % ТГМ-3 (3, 3'), отверженных при 370 (1-3) и 470 К (1'-3')

Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для композиции с 67 мол. % ТГМ-3. Температура отверждения 370 (1) и 470 К (2)

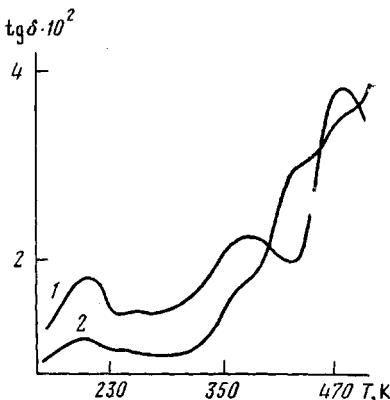


Рис. 3

ции: неявно выраженный процесс вблизи 230–250 К и четкий пик при 430 К. Как было показано ранее [6], низкотемпературная область диэлектрических потерь связана с подвижностью не вступивших в реакцию спишивания молекул ТДИ, а высокотемпературная — с ориентационной поляризацией также оставшихся свободными групп NCO. Температурная обработка при 470 К резко снижает диэлектрические потери в ПТДИ, указывая на дальнейшее прохождение спишивания. В предельно отверженных ПТДИ наблюдается лишь область диэлектрических потерь вблизи 450–470 К, которая характеризует остаточное количество групп NCO, участвующих в движении совместно с прилегающими частями сетки.

Гомополимеры, полученные в результате отверждения ТГМ-3 при 370 и 470 К, также имеют несколько отличные зависимости диэлектрических

Деформационно-прочностные характеристики композиций на основе ТДИ и ОЭА

Композиция, №	ОЭА (содержание, мол. %)	Температура прогревания, К	Температура размягчения, К	σ , МПа	ε , %	E , ГПа
1	ТГМ-3(50)	390	494	32,3	1,8	2,06
2	ТГМ-3(67)	370	553	37,7	2,0	2,12
3	ТГМ-3(67)	430	538	37,7	1,8	2,42
4	ТГМ-3(67)	450	532	35,3	2,4	1,97
5	ТГМ-3(64) ТГМ-13(3)	370	558	42,6	2,5	2,23
6	ТГМ-3(64) ТГМ-13(3)	410	533	44,1	3,1	3,32
7	ТГМ-3(60) ТГМ-13(7)	390	543	37,7	2,0	2,12
8	ТГМ-3(60) ТГМ-13(7)	410	543	40,2	2,5	2,08
9	ТГМ-3(25)	390	—	37,7	2,1	1,92
10	ТГМ-3(25)	410	540	35,3	3,5	2,23
11	ТГМ-4(67)	390	—	36,8	2,6	1,74
12	ТГМ-4(67)	410	536	40,2	3,3	1,70
13	{ТГМ-4(60) (ТГМ-13(7))	370	553	32,3	2,6	1,57
14	{ТГМ-4(60) (ТГМ-13(7))	410	552	40,2	3,7	1,80
15	{ТГМ-4(54) (ТГМ-13(13))	370	568	38,7	2,9	1,70
16	{ТГМ-4(54) (ТГМ-13(13))	410	569	45,1	5,7	1,80

потеря от температуры. При низких температурах для первого образца обнаружены две области $\text{tg } \delta_{\max}$ — при 178 и 233 К, для второго — только при 180 К. Исчезающий при дополнительном прогревании процесс должен быть связан с присутствием свободных молекул ТГМ-3 или по крайней мере вошедших в сетку только одним концом. Область $\text{tg } \delta_{\max}$ вблизи 180 К обусловлена движением сложноэфирных групп, совместным с центральными блоками олигоэфирокрилата, которые можно рассматривать как поперечные мостики в образованной пространственной сетке.

При высоких температурах гомополимеры, полученные в разных режимах, имеют по две области дипольной поляризации, одна из которых (370—375 К) по параметрам совпадает с наблюдаемой в ПММА. Поэтому ее следует связать с локальной подвижностью групп COO совместно с примыкающим участком «главной» цепи, аналогичной по строению основным цепям ПММА. Вторая область $\text{tg } \delta_{\max}$ смещается к высоким температурам по мере повышения температуры или продолжительности тепловой обработки. Она располагается при 400 и 440 К в обоих образцах соответственно; ее происхождение следует приписать подвижности главных цепей сеточной структуры сегментального типа, заторможенной, по сравнению с ПММА, присутствием сшивящих узлов.

В композициях с 80 мол.% ТГМ-3, отверженных при 370 и 470 К, сравнивая с составляющими ее компонентами, легко проследить релаксационные процессы, соответствующие ПТДИ и ПТГМ-3.

Сопоставляя низкотемпературные части кривых рис. 2, можно заключить, что в композиции, отверженной даже при 470 К, сохраняется заметное количество непрореагированного ТГМ-3, т. е. сетка ПТДИ, образовавшаяся первой, препятствует отверждению второго компонента. Обработка при 370 К оставляет много свободных групп NCO в ПТДИ, однако они исчезают в результате прогревания при 470 К. В полученном таким образом сильносшитом образце видны процессы релаксации, связанные с ПТГМ-3 (380, 410 К) и ПТДИ (440 К). Интересно сравнить температурное положение областей сегментальных процессов в композициях и в гомополимерах. Существенные различия, как видно из сравнения кривых 1'—3', обнаружены для ПТГМ-3: область $\text{tg } \delta_{\max}$ в композиции (403 К) располагается на ~40° ниже, чем в гомополимере. Следовательно, сетка ПТГМ-3 в композиции значительно более дефектна, чем в гомополимере.

Релаксационное поведение обоих компонентов в композициях не указывает на наличие заметного объема смешанной фазы. В случае смешения положение по температурной шкале $\text{tg } \delta_{\max}$ сегментальных процессов в ПТГМ-3 и ПТДИ должны были бы сдвигаться навстречу друг другу, а это экспериментально не обнаружено. По-видимому, композиции данного состава имеют крупнодоменную структуру. В процессе последовательной полимеризации компонентов небольшое количество ТДИ, растворенное в олигомере, которое полимеризуется первым, сегрегируется, а затем оказывается распределенным в матрице пространственного полимера ПТГМ-3. При этом дополнительное сшивание при 470 К проходит в сегрегированных областях и может быть более полным, чем в матрице ПТГМ-3, где вкрашенные домены первого полимера уменьшают вероятность контактов между функциональными группами олигомера.

На рис. 3 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для системы с 67 мол.%. ТГМ-3. На кривой для композиции, полученной при 370 К, наблюдается интенсивный релаксационный процесс (470 К), характерный для подвижности участков сетки ПТДИ с группами NCO в сильносшитом полимере. Для композиции этого состава после нагревания и дополнительной сшивки наблюдается изменение релаксационного спектра. Появляется релаксационный процесс при 410—430 К (но при этом уменьшается высота $\text{tg } \delta_{\max}$), связанный с различными формами движения в ПТГМ-3. Как показано на рис. 4, подобный переход обнаруживается и на кривой температурной зависимости деформации примерно в той же области температур для образцов, прогретых до 453 К. Природа этого процесса может быть отождествлена с движением участков макромолекул ПТГМ-3 в смешанных слоях, где возможно совмещение компонентов.

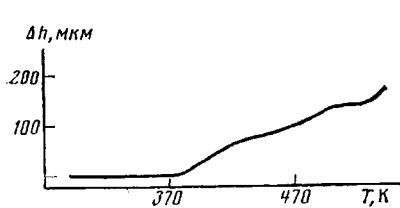


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханическая кривая для композиции с 67 мол.% ТГМ-3. Температура отверждения 453 К

Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для композиции с 50 мол.% ТГМ-3. Температура отверждения 370 (1) и 470 К (2)

Полученный результат может быть связан с образованием в композиции структуры ВПС, когда после полимеризации ТДИ сшивание второго компонента идет через ячейки первого. При таких условиях макромолекулы обоих полимеров имеют большое число взаимных контактов, что способствует образованию смешанных областей.

На рис. 5 представлены зависимости $\text{tg } \delta - T$ для композиции с 50 мол.% ТГМ-3. Для образцов, полученных при 370 К, можно видеть те же области релаксации, указывающие на дефектность сеток компонентов, что и в композициях с меньшим содержанием ТДИ. Дополнительное нагревание до 470 К снижает общий уровень потерь, что обычно имеет место при увеличении степени сшивки полимеров. Практически исчезает область $\text{tg } \delta_{\max}$ при 450 К, а область $\text{tg } \delta_{\max}$, связанная со свободными молекулами ТГМ-3, заметна только по небольшому искажению ветви максимума. Таким образом, в композициях данного состава сшивание проходит более полно в обоих компонентах, чем в системах с меньшим содержанием ТДИ.

Полученный результат может быть связан с образованием крупнодоменной структуры с небольшим количеством контактов между компонентами. При этом ВПС занимают небольшой объем, поскольку сшивка происходит в сегрегированных областях компонентов.

На основании анализа температурных зависимостей диэлектрических потерь можно сделать вывод о том, что композиции ПТДИ и ПТГМ-3, полученные по типу ВПС, являются двухфазными. Заметное количество смешанных областей можно предполагать лишь при определенном соотношении компонентов, в частности при содержании ТГМ-3 ~70 мол.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоновская Г. П., Андрианова Л. С., Коротнева Л. А., Чернова Ж. Д., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 13, с. 615.
2. Belonovskaja G. P., Chernova J. D., Korotneva L. A., Andrianova L. S., Dolgoplosk B. A., Zakharov S. K., Sazanov Yu. N., Kalininsh K. K., Kaluzhnaya L. M., Lebedeva M. F. Europ. Polymer J., 1976, v. 12, p. 817.
3. Vegter G. G. Chem. Technol., 1977, v. 7, p. 108.
4. Belonovskaja G. P., Borisova T. I., Andrianova L. S., Chernova J. D., Brestkin Yu. V., Krasner L. V., Kruchinina E. V. Acta Polymerica, 1982, v. 33, № 4, p. 246.
5. Захаров С. К., Кувшинский Е. В. Завод. лаб. 1964, т. 30, № 11, с. 1399.
6. Борисова Т. И., Гладченко С. В., Краснер Л. В., Андрианова Л. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 104.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1.IX.1984

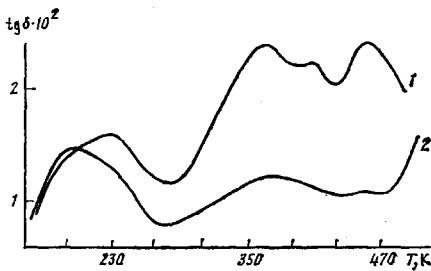


Рис. 5