

УДК 541.64 : 539.3

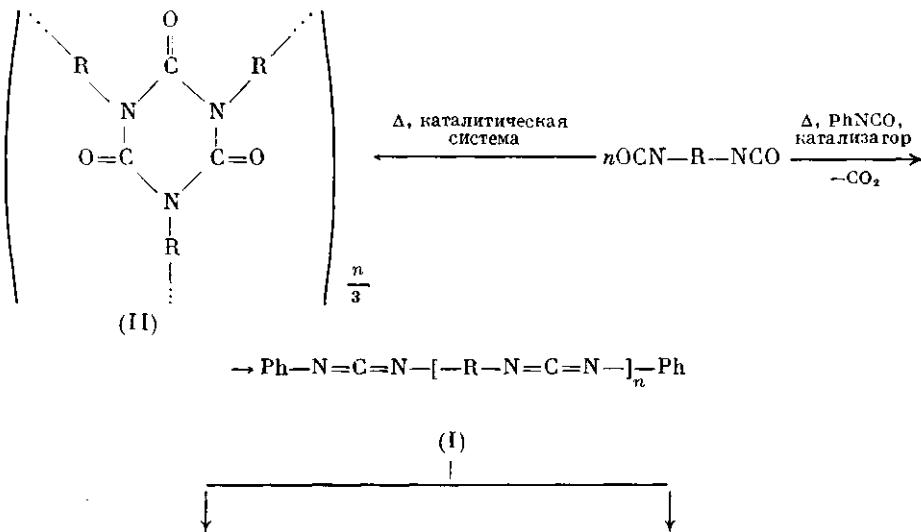
**ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ
СЕТОК НА ОСНОВЕ ДИИЗОЦИАНАТОВ**

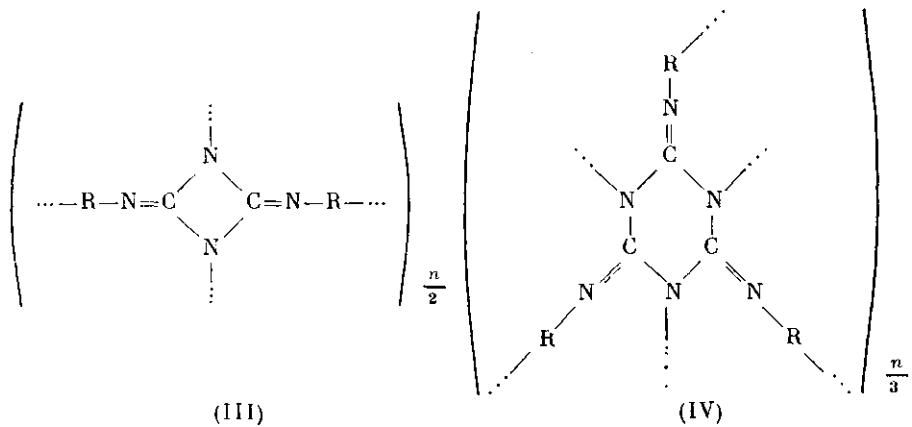
**Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Низельский Ю. Н.,
Файнлейб А. М., Маслак Ю. В.**

Методом динамической механической спектроскопии изучена вязкоупругость взаимопроникающих сеток, компонентами которых являются сетчатый полизицианурат и частично сшитый или сшитый поликарбодиимиид, полученные соответственно из гексаметилендиизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Исследованы сетки с содержанием поликарбодиимида в полизициануратной матрице от 1 до 20 вес.%. Наличие для всех образцов сеток единственного пика стеклования, а также линейная зависимость T_g от концентрации поликарбодиимида свидетельствуют о совместимости компонентов сеток.

С помощью селективных катализаторов и катализитических систем из диизоцианатов $O=C=N-R-N=C=O$ могут быть получены сетчатые полизицианураты [1] и линейные поликарбодиимииды [2, 3], способные также образовывать сетчатые структуры при повышенных температурах за счет реакционноспособных карбодиимиидных групп [2, 3]. Известно [4], что поликарбодиимииды хорошо совмещаются с другими полимерами. В связи с этим представляло интерес получить на основе полизициануратов и поликарбодиимидов взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС). В известной нам литературе не описаны ВПС, полученные путем полимеризации мономеров одной природы. Можно ожидать отличия в свойствах таких полимерных композиций от традиционно получаемых из различных мономеров, так, например, описанных в работе [5] ВПС на основе диизоцианатов и некоторых полярных мономеров.

Реакции, лежащие в основе формирования ВПС из диизоцианатов, представлены следующей общей схемой:





В настоящей работе изучены динамические механические характеристики полученных полимерных композиций, дающие возможность судить об их структурной организации.

Используемые в работе вещества перед проведением экспериментов очищали. Гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) перегоняли в вакууме, т. кип. 159°/2 кПа, n_D^{25} 1,4510. 4,4'-Дифенилметандиизоцианат (МДИ) перекристаллизовывали из гептана, т. пл. 39–40°. Фенилглицидиловый эфир перегоняли в вакууме, т. кип. 79–81°/0,14 кПа. Триэтиламин перегоняли при 85°.

Исходными компонентами ВПС служили полигексаметиленизоцианурат (ПИЦ) (II, $R=-(CH_2)_6-$), полученный поликликотримеризацией ГМДИ, и полифениленмитанкарбодиимид (ПКД) (I, $R=-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $n=100$), синтезированный по методике [3] из МДИ. Образцы ВПС получали растворением синтезированного ПКД в ГМДИ с последующей полимеризацией последнего в присутствии катализитической системы триэтиламин – фенилглицидиловый эфир. Использованная методика характерна для получения полу-ВПС. Поскольку в нашем случае для селективного получения ПИЦ в массе необходима повышенная температура [1], при их синтезе в присутствии линейного ПКД, последний подвергался соответствующей термообработке. Это приводило к тому, что он сшивался. Синтезированы два типа ВПС, одним из компонентов которых являлась полизоциануратная сетка, а вторым – поликарбодиимид разной степени сшивания (в зависимости от режима отверждения системы). Исследованы ВСП с содержанием ПКД в полизоциануратной матрице от 1 до 20 вес. %. Образцы отверждали при 393 К в течение 6 ч (ВПС-1) и при дальнейшем ступенчатом подъеме температуры от 393 до 523 К в течение 14 ч (ВПС-2). Полноту отверждения композиций контролировали методом ИК-спектроскопии по характеристическим полосам поглощения 2270 и 2130 cm^{-1} , относящимся соответственно к колебаниям групп NCO и $-N=C=N-$, и процесс получения композиций вели до практически полного их исчерпания. Полученные образцы представляли собой монолитные прозрачные композиции.

Динамические механические характеристики композиций изучали методом продольных колебаний на установке, созданной в ИХВС АН УССР и описанной в работе [8]. Частота колебаний 100 Гц, диапазон температур 290–600 К, скорость сканирования 1 К/мин. Определяли температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, модуля упругости E' и модуля потерь E'' .

На рис. 1 представлены ИК-спектры ПИЦ и ВПС-2, полученных отверждением системы, содержащей 80% ГМДИ и 20% ПКД (ИК-спектры остальных композиций подобны приведенному). В спектре ПИЦ (рис. 1, a) отчетливо проявляются две полосы при 1460 и 1690 cm^{-1} , характерные для изоциануратных циклов [6]. Асимметричность полосы $>\text{C}=O$ изоциануратного цикла (1690 cm^{-1}) в спектре ПИЦ связана с тем, что в состав полимера ГМДИ, согласно [7], кроме изоциануратных циклов входят различные виды структур, содержащих группы $>\text{C}=O$. ИК-спектр композиции, полученной отверждением системы, содержащей 80% ГМДИ и 20% ПКД, имеет полосы, характерные для полигексаметиленизоцианурата, а также полосу при 2130 cm^{-1} , принадлежащую остаточным карбодиимидным группам, и поглощение в области 1640 cm^{-1} , характерное для тримерных фрагментов прогретых карбодиимидов [2, 3]. Поглощение в области 1640 cm^{-1} установлено в результате анализа спектрального кон-

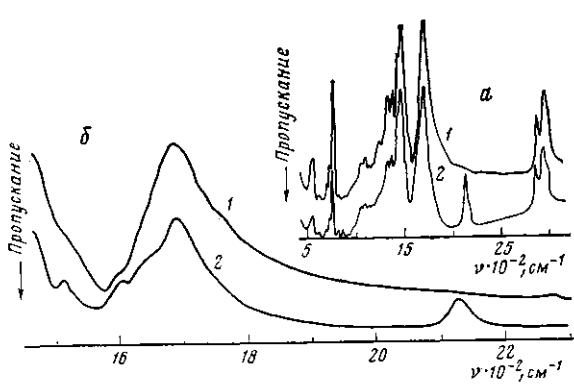


Рис. 1

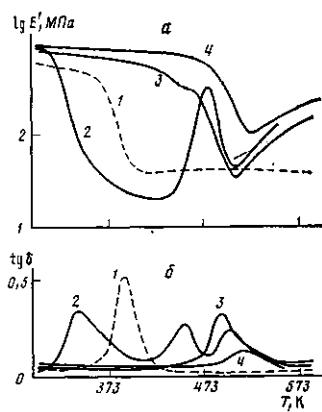


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры полигексаметилиенизоциануратной сетки (1) и ВПС-2, полученной отверждением системы, содержащей 80% ГМДИ и 20% ПКД (2): а – общий вид спектра, б – фрагмент спектра

Рис. 2. Температурная зависимость модуля упругости E' (а) и тангенса механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (б) для ПИЦ (1), линейного ПКД (2), термообработанного ПКД при 393 К в течение 6 ч (3), термообработанного ПКД в течение 14 ч при 393–523 К (4)

тура полосы 1690 см^{-1} с помощью второй производной $\partial^2 D / \partial \nu^2$. Сопоставление спектров 1 и 2 на рис. 1, б позволяет заключить, что в спектре 2 для композиции ПИЦ – ПКД отсутствуют полосы поглощения в области 1720 – 1750 см^{-1} , характерные для продуктов конденсации изоцианатов с поликарбодиимидами [4]. Полученные данные дают основание считать, что в выбранных условиях эксперимента проходит циклизация карбодиимидных групп и не имеет места реакция между ПКД и ГМДИ, а значит, можно исключить химическое взаимодействие между компонентами ВПС.

На рис. 2 представлены температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь ПИЦ и ПКД разной степени спшивания. Кривая 1 соответствует полигексаметилиенизоциануратной сетке ($T_c=388 \text{ K}$), а кривая 2 – исходному линейному ПКД ($T_c=338 \text{ K}$). При дальнейшем повышении температуры (выше 393 К) наблюдается существенное увеличение модуля упругости, связанное с протеканием реакции полициклодимеризации карбодиимидных групп. Дальнейшее уменьшение модуля упругости, очевидно, связано с завершением этой реакции, а последующий рост E' (с температуры 508 К) связан с протеканием полициклотримеризации групп $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ [3]. Соответствующие эффекты можно наблюдать и на температурной зависимости механических потерь.

Для подтверждения факта образования химической спшивки были исследованы вязкоупругие свойства термообработанных образцов ПКД-2 (кривая 3, 393 К, 6 ч) и ПКД-3 (кривая 4, ступенчатый подъем температуры от 393 до 523 К, 14 ч). Как и следовало ожидать, температура стеклования спищих образцов (кривые 3 и 4) смещается в область более высоких температур. Отсутствие увеличения модуля выше 393 К свидетельствует о завершенности реакции полициклодимеризации, на что также указывает отсутствие пика механических потерь при 453 К. Разница температур стеклования спищих образцов (кривые 3 и 4) подтверждает разную степень их спшивания. Однако сохранение роста модуля упругости выше 513 К для всех образцов может свидетельствовать о незавершенности реакции полициклотримеризации, что согласуется с известными литературными данными [2]. Таким образом, компонентами исследованных ВПС являлись полигексаметилиенизоциануратная сетка с $T_c=388 \text{ K}$ и сетки поликарбодиимидов – ПКД-2 ($T_c=494 \text{ K}$) и ПКД-3 ($T_c=513 \text{ K}$).

Результаты исследования вязкоупругих свойств композиций на основе сеток ПИЦ и ПКД-2 (ВПС-1), ПИЦ и ПКД-3 (ВПС-2) представлены на рис. 3. Прежде всего следует отметить существование единственного пика стеклования для всех образцов ВПС, а также то, что величины $\operatorname{tg} \delta$ для

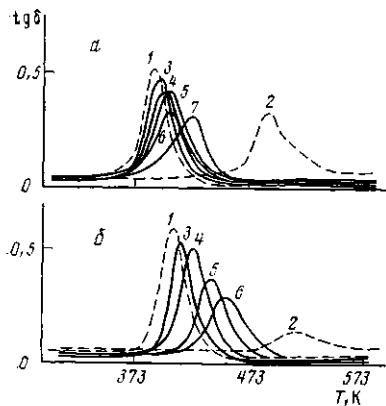


Рис. 3

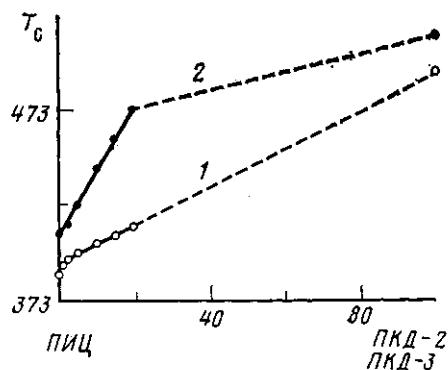


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для ПИЦ (1), ПКД (2), и композиций на их основе, содержащих 2 (3), 5 (4), 10 (5), 15 (6) и 20 вес.% ПКД (7) при двух режимах отверждения в течение 6 ч при 393 К (а) и в течение 14 ч при 393–523 К (б)

Рис. 4. Зависимость T_g от содержания ПКД в композициях ВПС-1 (1) и ВПС-2 (2)

полученных композиций отражают вязкоупругие свойства их составляющих. Однако концентрационные зависимости температур стеклования для ВПС-1 и ВПС-2 различны (рис. 4). Зависимость для ВПС-1 линейна в исследованном диапазоне концентраций ПКД и сохраняется при экстраполяции в область больших концентраций ПКД. Зависимость для ВПС-2 в исследованном диапазоне концентраций ПКД также имеет линейный характер, однако при экстраполяции в область больших концентраций ПКД прямая меняет наклон.

Наличие единственной температуры стеклования, как известно [9, 10], и ее линейная зависимость от концентрации компонентов указывают на их совместимость. Можно предположить, что условия формирования композиций соответствуют точке на фазовой диаграмме системы в области совместимости компонентов.

Вязкоупругое поведение исследованных ВПС существенным образом отличается от ранее изученных. Прежде всего следует отметить наличие одного релаксационного максимума стеклования, характерного для совместимых компонентов линейного строения. Уже получены термодинамические критерии совместимости подобных сеток при образовании ВПС [11].

Таким образом, исследования вязкоупрого поведения полизоцианурата, поликарбидимида и ВПС на их основе позволило подтвердить факт протекания реакций полициклогимеризации и полициклотримеризации при повышенных температурах. Впервые установлена совместимость образующих взаимопроникающие сетки полимеров различного строения, полученных из мономеров одинаковой природы. Возрастающий интерес исследователей к совместимым полимерным системам отмечается в недавно опубликованном обзоре [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Ларина Л. Ф., Комарова Л. П., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1238.
2. Alberino L. M., Farrissey W. J., Sayigh A. A. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 7. Р. 1999.
3. Панкратов В. А., Лактионов В. М., Ахмедов А. И., Грибкова П. Н., Билалов Я. М., Павлова С. А., Коршак В. В. // Acta Polymerica. 1986. В. 37. S. 39.
4. Neumann W., Fischer P. // Angew. Chemie. 1962. B. 74. № 21. S. 801.
5. Belonovskaya G. P., Borisova T. I., Andrianova I. S., Chernova J. D., Brestkin Yu. V., Krasner L. V., Kruchinina E. V. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. S. 246.
6. Merten R., Laufer D., Braun G., Dahm M. // Makromolek. Chem. 1967. B. 101. S. 337.
7. Iwakura J., Uno K., Ishikawa K. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. Р. 3387.
8. Росовицкий В. Ф., Шифрин В. В. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 93.

9. Липатов Ю. С., Розовицкий В. Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 910.
10. Томас Д., Сперлинг Л. // Полимерные смеси. Т. 2. / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 26.
11. Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Низельский Ю. Н. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 9 С. 45.
12. Тагер А. А., Блинов В. С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 1004.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10.XII.1987

VISCOELASTICITY OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS ON THE BASIS OF DIISOCYANATES

Lipatov Yu. S., Rosovitskii V. F., Nizel'skii Yu. N.,
Fainleib A. M., Maslak Yu. V.

Summary

Viscoelasticity of IPN having the network polyisocyanurate and partially crosslinked or crosslinked polycarbodiimide (PCD) components obtained from hexamethylene diisocyanate and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate correspondently has been studied by dynamic mechanical spectroscopy method. IPN containing 1-20 weight % of PCD in the polyisocyanurate matrix have been considered. The presence of the only glass transition peak for all IPN samples and the linear dependence of T_g on the PCD concentration point out the compatibility of IPN components.