

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. В. А. Панкратов, Ц. М. Френкель, А. Е. Шворак,  
Т. М. Бабчиницер, О. В. Коврига, К. А. Бычко

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТОКСАЗОЛИДОНОВЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ КАУЧУКОМ

Исследовано влияние модифицирующих добавок низкомолекулярного каучука на деформационно-прочностные свойства полиизоциануратоксазолидоновых сетчатых полимеров. Анализ спектров динамических механических потерь показал, что введение низкомолекулярного каучука приводит к формированию систем с высокой степенью фазового разделения. По данным электронной микроскопии, сформированная каучуком гетерофаза равномерно распределена в матрице полиизоцианурата в виде включений круглого сечения размером порядка единиц мкм. Показано, что модификация каучуком полиизоциануратоксазолидоновых полимеров приводит к значительному увеличению ударной прочности материалов.

Среди густосетчатых полигетероариленов существенный интерес представляют ароматические полиизоцианураты, синтезируемые полициклотримеризацией мономеров и олигомеров с концевыми изоцианатными группами, поскольку эти полимеры характеризуются высокими термическими и прочностными свойствами, хорошей адгезией [1]. Однако в силу жесткости структуры полиизоциануратной сетки эти полимеры отличаются значительной хрупкостью.

Известный способ улучшения физико-механических свойств полиизоциануратов — их модификация олигоэпоксидами. При этом наряду с полициклотримеризацией изоцианаты вступают в реакцию сополимеризации с  $\alpha$ -оксидными циклами с образованием термически устойчивых оксазолидоновых фрагментов, что несколько понижает жесткость этих систем и позволяет проводить реакцию с количественной конверсией функциональных групп [2–8].

На примере эпоксидных сетчатых полимеров было показано [9–11, 12], что значительной эффективности в повышении их стойкости к действию ударных нагрузок можно достичь при введении в полимер низкомолекулярных каучуков с концевыми реакционноспособными группами.

Настоящая работа посвящена исследованию свойств и структуры полиизоциануратоксазолидоновых полимеров (ПИЦО) на основе ароматического диизоцианата и олигоэпоксида, модифицированных низкомолекулярным каучуком.

В качестве ароматического изоцианата был взят олигомер на основе частично карбодиимидизированного 4,4'-диизоцианатодифенилметана (КМДИ) с изоцианатным эквивалентом 150.

Олигоэпоксид представляет собой эпоксидную смолу на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминоdifенилметана промышленной марки ЭХД.

В качестве низкомолекулярного каучука использовали жидкий каучук марки ПФОП-15 на основе сополимера ТГФ с окисью пропилена с концевыми изоцианатными группами (3,9%), и  $M_n=2050$ .

Полициклотримеризацию проводили между двумя полированными поверхностями стекол, покрытых тонким слоем полидиметилсилоксанового антиадгезива, в присутствии  $2,2 \cdot 10^{-3}$  моля диметилбензиламина на 1 г-экв изоцианата при нагревании от 120 до 200° по ступенчатому режиму: 120° — 2 ч, 150° — 2 ч, 180° — 2 ч, 200° — 2 ч. Образцы представляли собой непрозрачные блоки или пленки. Селективность процесса контролировали методом ИК-спектроскопии [5, 6].

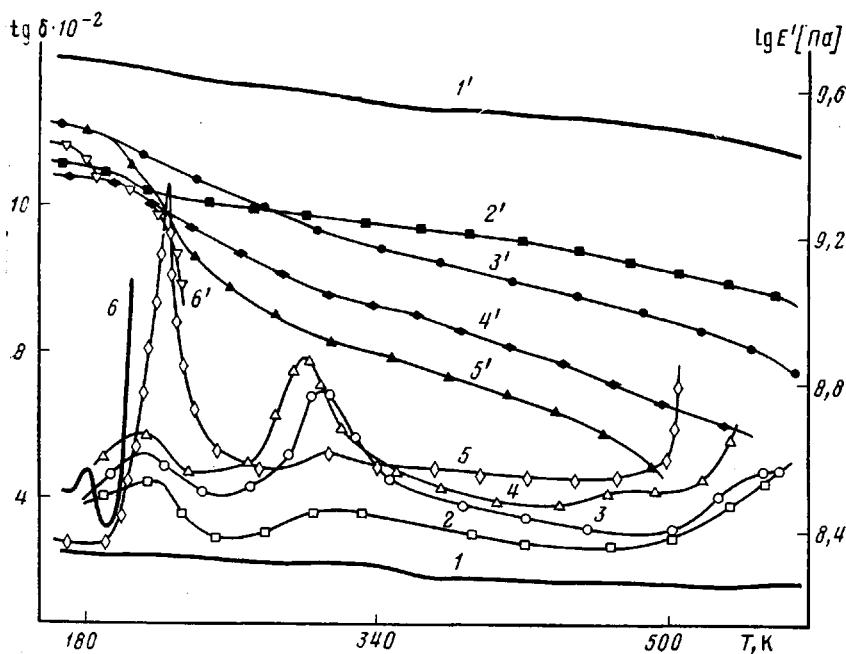


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  (1–6) и динамического модуля упругости  $E'$  (1'–6') для полизициануратоксазолидоновых полимеров (ПИЦО), модифицированных каучуком. Соотношение ПИЦО : каучук = 120 : 0 (1, 1'), 120 : 30 (2, 2'), 120 : 50 (3, 3'), 120 : 80 (4, 4'), 120 : 100 (5, 5') и 0 : 100 вес. ч. (6, 6')

Динамические механические свойства изучали на пленочных образцах толщиной 150–200 мкм на установке, описанной в работе [13].

Испытания блочных образцов на изгиб и ударную вязкость проводили на разрывной машине ZMG при скорости деформации 12 мм/мин.

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на микроскопе «Тесла-540а» методом угольно-платиновых реплик со сколов и ультратонких срезов.

Фазовое разделение и структура отверженных сополимеров были исследованы методами динамических механических испытаний (ДМИ) и электронной микроскопии.

На рис. 1 приведены температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  и тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  для полизициануратоксазолидоновых полимеров на основе КМДИ и ЭХД (100 : 20 вес. ч.), содержащих различное количество низкомолекулярного каучука. Видно, что значение  $\text{tg } \delta$  не изменяется с повышением температуры до 573 К. Введение каучука в композицию приводит к появлению двух пиков на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  в области 210 и 315 К. Повышение содержания каучука приводит только к увеличению интенсивности пиков, практически не изменяя при этом значений  $T_{\max}$ , при которых  $\text{tg } \delta$  имеет максимальную величину. Поскольку пик при 210 К соответствует  $T_c$  чистого каучука, отверженного поликапролимеризацией по концепциям изоцианатным группам, это позволяет сделать вывод о наличии хорошо сегрегированной каучуковой фазы. Пик при  $T_{\max}=315$  К можно отнести к присутствию в системе развитого промежуточного слоя [14, 15]. Как видно из рис. 1, механические потери, расходуемые на расстекловывание молекулярных сегментов этого слоя, наблюдаются в широком диапазоне температур (от 270 до 360 К), что свидетельствует о значительных размерах переходного слоя, в котором возможен набор различных химических структур.

Следует отметить, что композиция, содержащая 100 вес. ч каучука (рис. 1, кривая 5), характеризуется отсутствием пика при 315 К, отнесеного нами к стеклованию промежуточного слоя. В то же время для этого состава наблюдается значительное смещение  $T_c$  жесткосетчатой фазы в

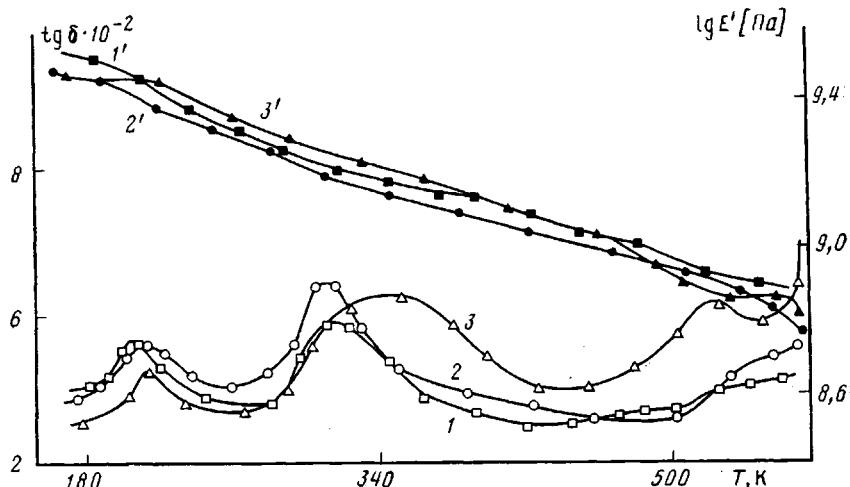


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  (1–3) и динамического модуля упругости  $E'$  ( $1'-3'$ ) полизоциануратоксазолидоновых полимеров на основе КМДИ и олигоэпоксида ЭХД, модифицированных каучуком, в зависимости от содержания олигоэпоксида ЭХД. Соотношение КМДИ : каучук : ЭХД = 100 : 50 : 0 (1, 1'), 100 : 50 : 20 (2, 2') и 100 : 50 : 50 вес. ч. (3, 3')

область низких температур, что вызвано пластифицирующим эффектом каучука, вошедшего в состав этой фазы.

Рассмотрим условия формирования фазовой структуры в исследуемых полимерах. Для получения системы с микрогетерофазным строением необходимо, чтобы эластомер растворялся в неотверженном изоцианатсодержащем олигомере при начальной температуре полимеризации и выделялся в виде гетерофазы в процессе гелеобразования и дальнейшего отверждения. В условиях получения исследуемых полимеров при температуре гелеобразования (393 К) взаимодействие третьего компонента системы (олигоэпоксида) с изоцианатными группами не происходит. Реакция оксазолиденообразования протекает с гораздо меньшей скоростью, чем циклопримеризация, и наблюдается при температурах выше 443 К [5]. Поэтому представляло интерес изучить влияние олигоэпоксида на процесс формирования гетерофазной структуры в исследуемых полимерах.

На рис. 2 представлены зависимости  $E'$  и  $\text{tg } \delta$  для полизоцианурата, содержащего 50 вес. ч каучука и разное количество олигоэпоксида. Как видно из рисунка, спектры механических потерь композиций, содержащих каталитическое количество олигоэпоксида (кривая 1) и 20 вес. ч олигоэпоксида (кривая 2), идентичны. Это позволяет сделать вывод о том, что состав каучуковой фазы и переходного слоя формируется в основном из каучука и ароматического изоцианата. Олигоэпоксид при этом содержится в фазе полизоцианурата, с которым хорошо совместим. Однако при увеличении содержания олигоэпоксида (кривая 3) пик, относимый к переходному слою, значительно расширяется в сторону высоких температур.

Рассмотрим некоторые механические свойства полученных гетерофазных систем. На рис. 3 представлены зависимости прочности при изгибе  $\sigma_b$  и ударной вязкости  $G$  от содержания низкомолекулярного каучука. Видно, что с увеличением количества введенного каучука понижается  $\sigma_b$ . Это понижение особенно значительно при большом содержании каучука ( $>40$  вес. ч). С увеличением содержания каучука сначала наблюдается практически линейный рост ударной вязкости. Однако при введении более 80 вес. ч. каучука ее величина резко понижается.

Результаты исследования образцов методом ДМИ и определения механических свойств были дополнены данными электронной микроскопии. При этом с целью повышения корректности метода использовали два способа приготовления электронно-микроскопических объектов: ультратон-

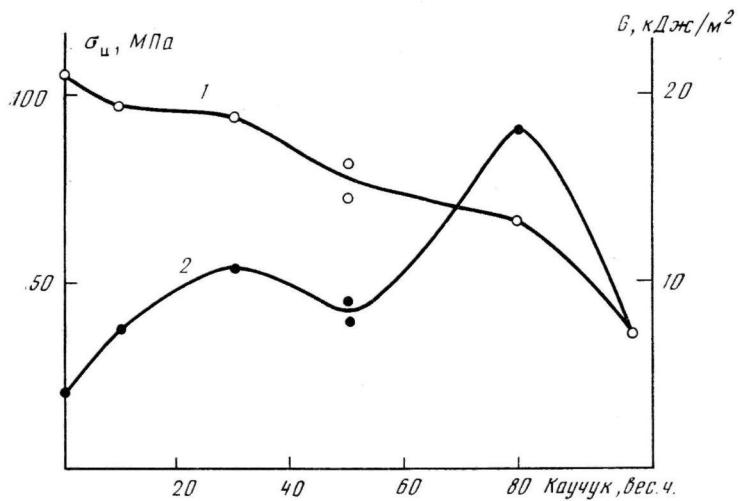


Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе  $\sigma_u$  (1) и удельной ударной вязкости  $G$  (2) от концентрации каучука для модифицированных полизоциануроксазолидоновых полимеров

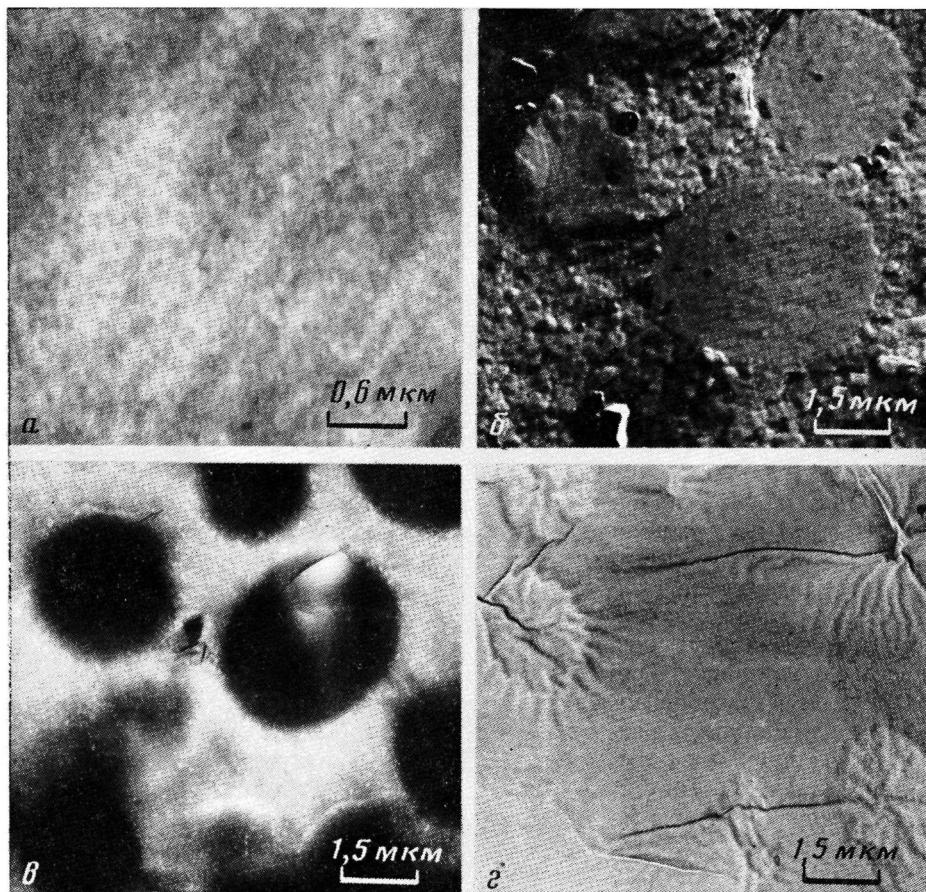


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии структуры композиций на основе КМДИ : ЭХД состава 100 : 20 вес. ч. Содержание каучука, вес. ч: а – 0, б – 50, в – 100, г – 10; а, в – ультратонкий срез, б, г – реплика с поверхности скола

кие срезы и реплики со сколов. Это позволило максимально исключить возможные артефакты в процессе подготовки образцов и получить информацию как о фазовой структуре, так и о механизме упрочнения композиций при введении каучука.

Были исследованы образцы на основе КМДИ: ЭХД состава 100 : 20 вес. ч. с содержанием каучука 0, 10, 20, 50 и 100 вес. ч. Обнаружено, что при введении каучука однофазная структура двойной композиции нарушается и формируется система из матрицы и дисперсной фазы в виде включений круглого сечения с размером в диаметре порядка нескольких микрон, как это видно, например, из сравнения рис. 4, а-в. Картина морфологии подтверждает данные о фазовой сегрегации, полученные при анализе результатов метода ДМИ.

Отметим, что электронные микрофотографии срезов и сколов не представляют информации о структуре переходного слоя, присутствие которого выявляется по данным ДМИ; одна из причин отсутствия такой информации — невозможность специфического контрастирования переходного слоя. Однако можно утверждать, что четкость границ фазовых включений несколько меняется при изменении состава композиций. Так, например, наиболее резко ограничены от матрицы включения при содержании каучука в количестве 100 вес. ч. Это в определенной мере соглашается с тем, что на температурной зависимости  $tg \delta$  (рис. 1) не наблюдается пика, приписываемого наличию переходного слоя при других составах.

При рассмотрении вопроса о совместимости компонентов в композитах по данным электронной микроскопии выявляются следующие факты. Картина фазовой сегрегации в двойной системе полизоцианурат — каучук по характеру морфологии практически идентична таковой для тройной системы, что позволяет предполагать несовместимость каучука с двумя другими компонентами. В то же время микрофотография среза композиции КМДИ—ЭХД без каучука (рис. 4, а) свидетельствует о совместимости этих двух компонентов, подтверждающейся также и данными ДМИ.

Как это было представлено выше, механические испытания образцов показали увеличение ударной вязкости при добавлении каучука в количестве до 80 вес. ч. (рис. 3). В публикациях последних лет эффект упрочнения эпоксидных материалов каучуком объясняют тем, что в композициях в большей степени, чем в исходном полиэпоксиде, проявляется энергорассеивающая деформация за счет двух основных процессов: кавитации в частицах каучука или на границе каучук — матрица и облегчения деформации матрицы между включениями [10—12]. Полученные на ми микрофотографии со сколов некоторых образцов могут иллюстрировать реальность этих представлений, поскольку сам способ приготовления объектов предоставляет информацию о процессе распространения трещин, деформации материала и характере его разрушения, под влиянием которых формируется рельеф скола. Так, на рис. 4, г можно видеть, что трещина, развивающаяся в материале под влиянием ударной нагрузки, наталкиваясь на области дисперсной фазы, может «погаситься», причем соседние области матрицы обнаруживают отчетливые признаки деформации.

Таким образом, модификация ароматических полизоциануратов сазолидоновыми полимерами низкомолекулярным каучуком с концевыми изоцианатными группами приводит к формированию систем с высокой степенью фазового разделения. Введение каучука позволяет направленно регулировать физико-механические свойства отверженных полимеров, в частности при определенных соотношениях компонентов можно значительно повысить ударную прочность материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погосян Г. М., Панкратов В. А., Запишний В. Н., Мацоян С. Г. Политриазины. Ереван, 1987. С. 615.
2. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1018.
3. Коршак В. В., Файнлейб А. М., Панкратов В. А., Френкель Ц. М. // Пласт. массы. 1986. № 2. С. 13.
4. Пат. 4070416 США.

5. Коршак В. В., Панкратов В. А., Бонецкая А. К., Френкель Ц. М., Кравченко М. А., Шворак А. Е., Виноградова С. В. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 4.
6. Виноградова С. В., Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Ларина Л. Ф., Комарова Л. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1238.
7. Kordomenos P. I., Kresta J. E., Frisch K. C. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. Р. 2077.
8. Панкратов В. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1989. № 5. С. 420.
9. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
10. Kinloch A. J., Shaw S. J., Hunston D. L. // Polymer. 1983. V. 24. № 10. Р. 1355.
11. Kinloch A. J., Shaw S. J., Tod D. A., Hunston D. L. // Polymer. 1983. V. 24. № 10. Р. 1341.
12. Волков В. П., Александри Г. Г., Берлин А.л. Ал., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 756.
13. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Курмухаметов Ф. Н., Алексеев В. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 232.
14. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1025.
15. Липатов Ю. С. // Пласт. массы. 1986. № 8. С. 28.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
21.09.89

V. A. Pankratov, Ts. M. Frenkel', A. Ye. Shvorak, T. M. Babchinitser,  
O. V. Kovriga, K. A. Bychko

**STUDY OF POLYISOCYANURATOZAZOLIDONE NETWORK POLYMERS  
MODIFIED WITH LOW-MOLECULAR RUBBER**

**S u m m a r y**

Influence of modifying additives of the low-molecular rubber on the strain-strength properties of polyisocyanuratozazolidone network polymers has been studied. Analysis of the dynamic mechanical loss spectra shows the formation of systems having the high degree of phase separation as a result of introducing of low-molecular rubber. The electron microscopy data point out the equal distribution of the heterophase formed by rubber in the polyisocyanurate matrix in the form of inclusions of the round cross-section of the mcm size. Modification of polyisocyanuratozazolidone polymers with rubber is shown to result in essential increase of the impact strength of the material.