

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ИЗОЦИАНУРАТ-КАУЧУКОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 1993 г. В. А. Панкратов, Ц. М. Френкель, А. Е. Шворак, Т. М. Бабчиницер,  
Ю. А. Горбаткина, Л. В. Пучков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28  
Поступила в редакцию 13.11.92 г.

Исследованы параметры гетерофазной структуры сополимеров ароматического диизоцианата с низкомолекулярными телехелевыми каучуками, различающимися как по химической природе эластомерной цепи, так и по реакционной способности концевых изоцианатных групп. Понижение реакционной способности каучука по отношению к ароматическому диизоцианату приводит к значительному увеличению размера гетерофазных включений. Наибольшей энергией разрушения обладают сополимеры, имеющие крупнодисперсную гетерофазную структуру с полимодальным распределением частиц по размерам. Прочностные свойства модифицированных каучуком полизоциануратов и углепластиков, полученных на их основе, зависят главным образом от концентрации каучука и достигают максимальных значений при содержании каучука 2 - 8%.

Введение эластомерных включений в матрицу густосетчатого полимера является эффективным способом улучшения физико-механических характеристик термореактивных полимеров [1 - 6]. Гетерофазная структура образующихся сополимеров позволяет сохранять теплостойкость густосетчатой матрицы на высоком уровне даже при значительном содержании каучукового компонента [3, 4]. На примере полиэпоксидов, модифицированных низкомолекулярными каучуками, показано [5, 6], что механизмы разрушения таких полимерных композиций связаны с параметрами фазовой структуры: степенью разделения фаз, размером каучуковых частиц, распределением частиц по размерам и т.д.

В связи с этим нами исследована сополимеризация ароматического диизоцианата с низкомолекулярными телехелевыми каучуками, изучена микрогетерофазная структура и свойства сополимеров, а также свойства односторонних углепластиков, полученных на их основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ароматического диизоцианата использовали олигомер на основе частично карбодиимидаированного 4,4'-диизоцианатодифенилметана (КМДИ) с изоцианатным эквивалентом 150.

Низкомолекулярные каучуки с концевыми изоцианатными группами получали путем обработки бутадиенового каучука СКД-ГТР ( $\bar{M}_n = 2.0 \times 10^3$ ) и каучука на основе сополимера ТГФ с окисью пропилена ПФОП-15 ( $\bar{M}_n = 1.7 \times 10^3$ ) избытком

КМДИ или 2.2-кратным молярным избытком 2,4-толуилидендиизоцианата.

Сополициклотримеризацию проводили между зеркальными стеклами, покрытыми тонким слоем полидиметилсиликсанового антиадгезива, в присутствии  $2.2 \times 10^{-3}$  моля диметилбензиламина и  $4.7 \times 10^{-2}$  моля эпоксидной смолы ЭД-20 на 1 г-экв изоцианата при нагревании от 120 до 230°C по ступенчатому режиму: 120, 150, 180, 200 и 230°C (по 2 ч при каждой температуре). Селективность процесса контролировали методом ИК-спектроскопии [7].

Динамические механические свойства изучали на пленочных образцах толщиной 150 - 200 мкм на установке, описанной в работе [8].

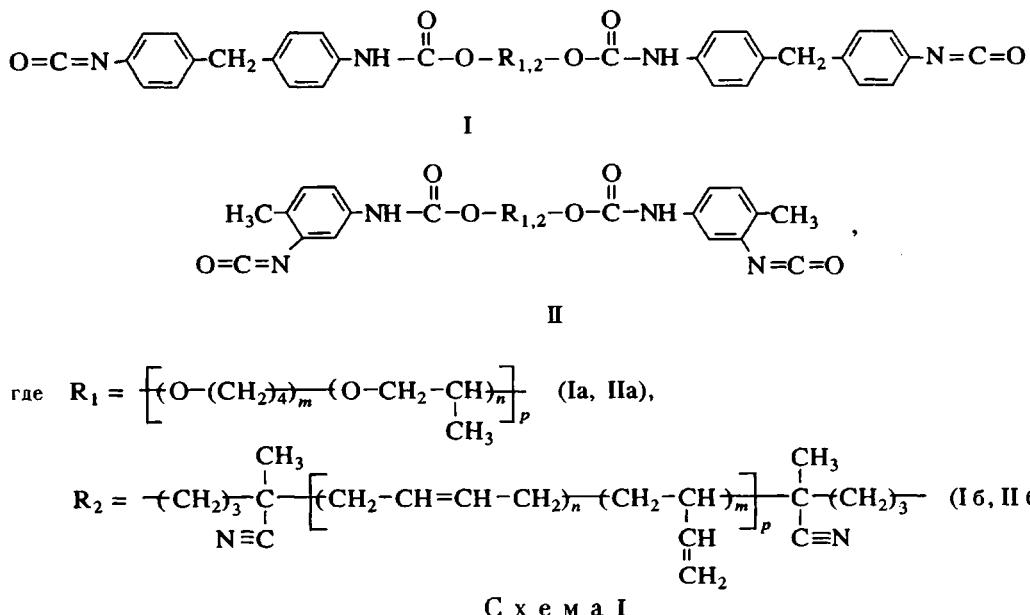
Электронно-микроскопические исследования осуществляли на микроскопе "Тесла-540а" методом угольно-платиновых реплик со сколов и ультратонких срезов по методике [9].

Испытания блочных образцов на изгиб и ударную вязкость проводили на разрывной машине ZMG при скорости деформации 12 мм/мин на образцах размером  $15 \times 10 \times 4$  мм.

Механические свойства пленочных образцов с надрезом определяли по методике [10].

Разрушающие напряжения при растяжении измеряли методом нагрузления полудисками одностороннего кольцевого образца углепластика, изготовленного методом "мокрой" намотки.

Об адгезионных свойствах матриц сополимеров судили по сдвиговой адгезионной прочности соединений матрица-стальное волокно [11].



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На схеме I представлены химические структуры каучуков с концевыми изоцианатными группами.

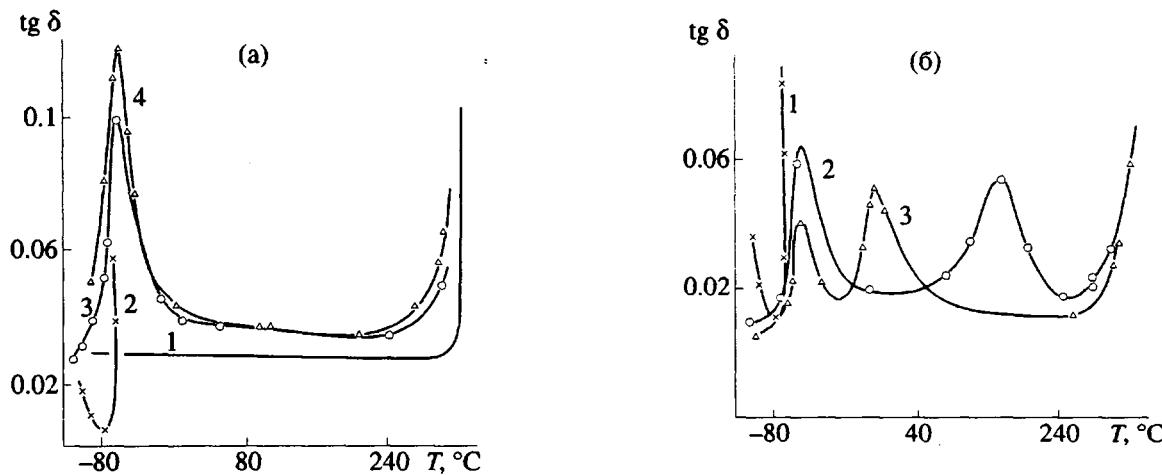
Таким образом, сополициклотримеризацию КМДИ проводили с четырьмя различными каучуками Ia, Ib, IIa и IIb, отличающимися как химической природой эластомерной цепи, так и реакционной способностью концевых изоцианатных групп.

Экранирующее действие метильной группы, находящейся в *ортого*-положении по отношению к изоцианатной, у каучуков IIa и IIb в ~10 раз понижает их реакционную способность к поликликлоторимеризации по сравнению с каучуками Ia и Ib [12]. К моменту формирования фазовой структуры сополимеров на стадии гелеобразова-

ния ароматического полизоцианурата степень превращения каучуков будет различной в соответствии с их реакционной способностью, что находит свое отражение в изменении параметров гетерофазной структуры сополимеров, как будет показано ниже.

Динамический механический анализ полученных сополимеров показал, что повышение содержания каучуков в сополимере от 4 до 40% способствует только увеличению интенсивности релаксационных переходов, не изменяя при этом общей картины спектра механических потерь. На рис. 1 представлены типичные температурные зависимости тангенса угла механических потерь сополимеров с 20%-ным содержанием каучуков.

Как видно из рис. 1а, сополимеры КМДИ с бутадиеновыми каучуками Ib и IIb обладают ярко выраженной фазовой неоднородностью, на что



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$ . а: 1 – полизоцианурат на основе КМДИ; 2 – каучук IIb; 3, 4 – сополимеры КМДИ с 20% каучука Ib (3) и IIb (4); б: 1 – каучук IIa; 2, 3 – сополимеры КМДИ с 20% каучука Ia (2) и IIa (3).

указывает наличие в спектре двух релаксационных переходов (кривые 3, 4) в области температуры стеклования ароматического полизоцианурата при 320°C и в области  $T_c$  бутадиенового каучука, отверженного полицлоротримеризацией по концевым изоцианатным группам. Разная реакционная способность изоцианатных групп каучуков Iб и IIб не приводит к каким-либо изменениям в спектре механических потерь сополимеров.

Более сложная картина спектра наблюдается в случае каучуков на основе сополимера ТГФ с окисью пропилена (рис. 1б). В этом случае на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  наблюдается несколько пиков: при температуре стеклования полизоциануратной матрицы (320°C), в области  $T_c$  отверженного каучука (-63°C), а также широкий релаксационный переход в промежуточной области температур, который свидетельствует о наличии в системе развитой промежуточной фазы. Расчет химического состава этой интерфазы, исходя из аддитивной зависимости  $T_c$  сополимера от молярных долей составляющих его компонентов, предполагает среднее соотношение КМДИ : каучук = 0.4 : 1 для каучука IIa и КМДИ : каучук = 1.5 : 1 для каучука Ia. Таким образом, малая степень превращения каучука IIa на стадии формирования фазовой структуры сополимера, вызванная низкой реакционной способностью его изоцианатных групп, способствует обогащению интерфазы каучуковым компонентом по сравнению с более активным каучуком Ia.

Помимо фазового состава важной характеристикой гетерофазных сополимеров является размер каучуковых включений и распределение их по размерам. На малоугловых рентгенограммах сополимеров КМДИ с бутадиеновыми каучуками Iб и IIб имеется изотропный рефлекс с межплоскостным расстоянием порядка 150 Å, что указывает на чередование в полимере областей различной плотности. Корреляция с этими данными получена и при электронно-микроскопических исследованиях сополимеров [9]. На микрофотографиях обнаруживается тонкая двухфазная структура с чередованием темных и светлых участков. Оценка среднего расстояния между темными зернами показала, что по порядку величины оно совпадает с межплоскостным расстоянием. Кроме этого, в структуре сополимера КМДИ с низкореакционноспособным бутадиеновым каучуком IIб наряду с микрофазовой структурой размером 150 Å наблюдается более крупнодисперсная гетерофаза в виде включений круглого сечения размером порядка нескольких микрон. На рис. 2а представлены кривые распределения частиц крупнодисперсной фазы каучука IIб по размерам для сополимеров с различным содержанием каучука. Видно, что крупнодисперсная часть фазовой структуры этих сополимеров

Таблица 1. Напряжение  $\sigma_p$ , деформация  $\epsilon_p$  и модуль упругости  $E_p$  при разрыве, а также энергия разрушения  $\gamma$  полизоцианурата на основе КМДИ и его сополимеров, содержащих 20% каучука

Каучук	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E_p$ , МПа	$\gamma$ , кДж/м <sup>2</sup>
Без каучука	>20	1.5	~2100	-
Ia	49	3.8	1800	1.9
IIa	55	4.4	1400	2.15
Iб	66	7.0	1150	2.5
IIб	75	8.5	1200	2.9

сформирована из каучуковых частиц с полимодальным распределением по размерам.

Аналогичная тенденция к увеличению размера фазовых включений с уменьшением реакции

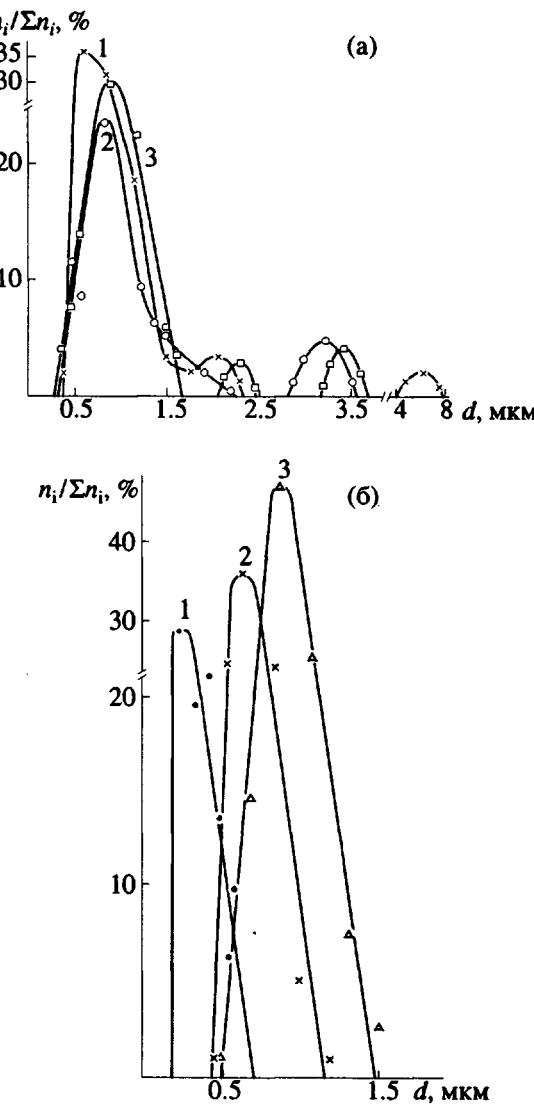


Рис. 2. Кривые распределения по размерам частиц крупнодисперсной фазы каучуков IIб (а) и IIа (б). Содержание каучука в сополимере 8 (1), 20 (2) и 35% (3).

онной способности телехелевых каучуков наблюдается в случае каучуков на основе сополимера ТГФ с окисью пропилена Ia и IIa. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в сополимерах КМДИ с высокой реакционной способностью каучуком Ia формируется гетерофазная структура из матрицы и дисперсной фазы с размером каучуковых включений порядка 1000 Å. Понижение реакционной способности концевых изоцианатных групп в случае каучука IIa приводит примерно к десятикратному увеличению размера частиц гетерофазы. На рис. 2б представлены кривые распределения частиц дисперсной фазы каучука IIa по размерам. Повышение содержания каучука в сополимере несколько увеличивает средний размер частиц.

Таким образом, на морфологию полизоцианурат-каучуковых сополимеров помимо их термодинамической несовместимости существенно влияют кинетические параметры сополимериза-

ции, связанные с реакционной способностью компонентов. Изменение химической природы каучуков и скорости их сополимеризации с КМДИ приводит к формированию систем, сильно отличающихся по фазовому составу, размеру гетерофазных включений и модальности распределения по размерам. Различие в параметрах фазовой структуры наиболее существенно проявляется в величине эффективной энергии разрушения сополимеров, характеризующей трещиностойкость материала и соответственно длительность его работоспособности. Как видно из табл. 1, энергия разрушения полизоцианурата на основе немодифицированного каучуком КМДИ имеет неизмеримо малую величину. Наибольшей энергией разрушения обладает сополимер КМДИ с бутадиеновым каучуком IIb, характеризующийся полимодальным распределением частиц дисперсной фазы по размерам. Эти данные вполне согласуются с результатами работ [5, 13], предполагающими значительное увеличение  $\gamma$  в композициях с

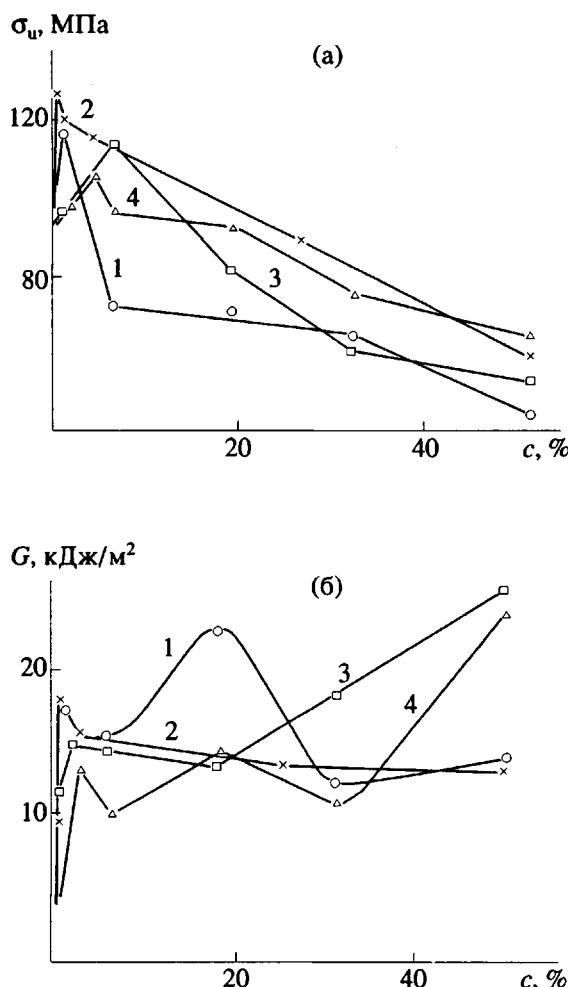


Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе  $\sigma_w$  (а) и удельной ударной вязкости  $G$  (б) изоцианурат-каучуковых сополимеров от содержания каучука Iб (1), Ia (2), IIб (3) и IIa (4).

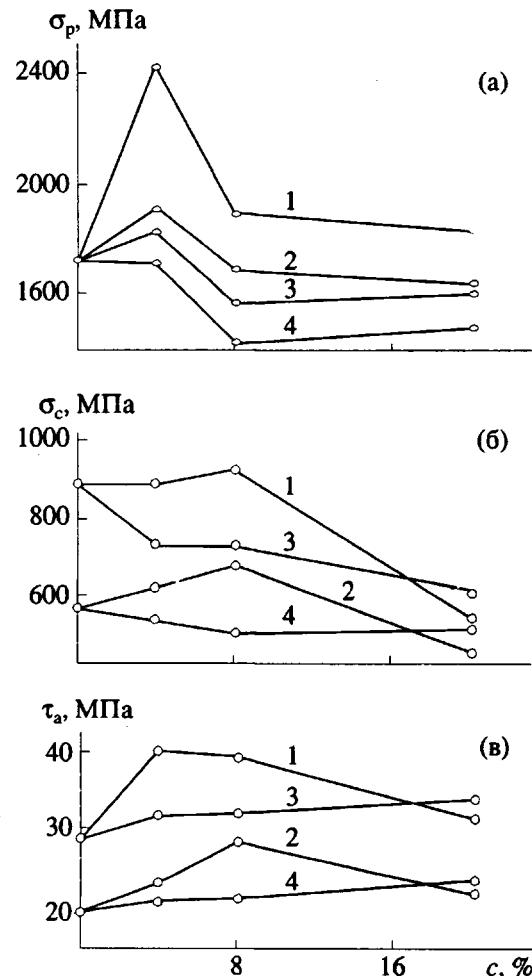


Рис. 4. Зависимости разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma_p$  (а) и сжатии  $\sigma_c$  углепластика (б), а также прочности адгезионного взаимодействия  $\tau_a$  (в) от содержания каучуков Iб (1, 2) и IIб (3, 4) в связующем. Температура испытаний 20 (1, 3) и 250°C (2, 4).

бимодальным распределением каучуковых частиц по размерам по сравнению с композициями, имеющими унимодальное распределение частиц.

Из рис. 3 видно, что величина прочности при изгибе зависит главным образом от концентрации каучука в сополимере и достигает максимальных значений при содержании каучуков 2 - 8 %. Зависимость удельной ударной вязкости (рис. 3б) от содержания каучука носит сложный характер, но во всех случаях величина  $G$  в 4 - 5 раз превосходит значение удельной ударной вязкости ароматического полизоцианурата, немодифицированного каучуком.

На основе сополимеров КМДИ с бутадиено-выми каучуками Iб и IIб, отличающихся наибольшими значениями эффективной энергии разрушения, получены односторонние углепластики и испытаны их свойства в широком интервале температур (рис. 4). Как и в случае ненаполненных образцов сополимеров (рис. 3а), введение небольших количеств каучука в состав связующего приводит к повышению величины разрушающего напряжения углепластика (рис. 4а, 4б). При этом в отличие от ненаполненных сополимеров наибольшие значения адгезионного взаимодействия и прочности углепластика (кривые 1, 2) достигаются при использовании каучука Iб, образующего в процессе сополимеризации ультрамикрофазную структуру с размером частиц порядка 150 Å. Модифицирующее влияние каучука IIб на прочностные свойства углепластика менее эффективно (кривые 3, 4). Вероятно, наличие в этом случае в структуре сополимера крупнодисперсной части каучуковой гетерофазы, размер частиц которой соизмерим с межволоконным расстоянием в композите, не способствует успешной реализации исходной прочности волокон в пластике, равно как не вызывает существенного улуч-

шения прочности адгезионного взаимодействия на границе раздела волокно-матрица (рис. 4в, кривые 3, 4).

Авторы благодарят Н.С. Гриневу за испытание механических свойств пленочных образцов с надрезом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinloch A.J., Shaw S.J., Hunston D.L. // Polymer. 1983. V. 24. No. 10. P. 1355.
2. Kinjo N., Numata S.-I., Koymata T., Narahara T.J. // Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. No. 12. P. 1729.
3. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
4. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Шворак А.Е., Бабчинец Т.М., Коврига О.В., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2129.
5. Волков В.П., Алексанян Г.Г., Берлин Ал.Ал., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 756.
6. Берлин Ал.Ал., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 3. С. 645.
7. 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.
8. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Нурмухаметов Ф.Н., Алексеев В.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 232.
9. Babchinitser T.M., Shvorak A.E., Frenkel C.M., Smelianski D.V. // Polym. Commun. 1991. V. 32. No. 13. P. 409.
10. Пахомова Л.К., Гринева Н.С., Бавыкин И.Б., Берлин Ал.Ал., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 400.
11. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системе полимер-волокно. М.: Химия, 1987. С. 191.
12. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишний В.Н., Мацоян С.Г. Политриазины. Ереван: Изд-во АН Арм ССР, 1987. С. 615.
13. Rowe E., Riev C. // Plast. Eng. 1975. V. 31. No. 3. P. 45.

## Properties of Isocyanurate-Elastomer Copolymers and of the Carbon Fiber-Reinforced Plastics on Their Basis as Dependent on the Parameters of Heterophase Structure of These Copolymers

V. A. Pankratov, Ts. M. Frenkel', A. E. Shvorak, T. M. Babchinitser, Yu. A. Gorbatkina, and L. V. Puchkov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – Parameters of heterophase structure of the copolymers of aromatic diisocyanate with low-molecular-mass telechelic elastomers were examined. The elastomers used differed in the chemical nature of the chain and reactivity of isocyanate end groups. Elastomers with lower reactivity in reaction with aromatic diisocyanate gave the disperse particles of larger size. The highest fracture energy was observed with copolymers having a coarse heterophase structure with a multimodal size distribution of the disperse particles. The strength properties of elastomer-modified polyisocyanurates and of the derived carbon fiber-reinforced plastics were shown to be predominantly controlled by the elastomer content, reaching a maximum at a 2 - 8 % elastomer content.