

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЦИАНУРАТ-ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

© 1994 г. А. А. Бровко, А. М. Файнлейб, Т. А. Шанталий,
Л. М. Сергеева, В. В. Давиденко

*Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины
252160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 09.10.93 г.

Методами динамической механической спектроскопии и электронной микроскопии изучена фазовая структура полицианурат-полиуретановых полувзаимопроникающих полимерных сеток. Показано, что формирование полициануратной сетки в присутствии линейного полиуретана приводит к изменению формы и положения пиков релаксационных переходов. Характер наблюдаемых зависимостей указывает на двухфазность изучаемых систем. Взаимное влияние жесткой полициануратной матрицы и линейного полиуретана проявляется в физико-механических свойствах получаемых материалов.

Как известно, среди густосетчатых полимерных материалов, характеризующихся высокими термическими и прочностными показателями, особое место занимают полицианураты [1 - 3], которые являются продуктами поликлиотримеризации мономеров (или) олигомеров с концевыми цианатными группами. Однако в силу своей жесткости эти полимеры обладают повышенной хрупкостью, что резко снижает их эксплуатационные показатели, и в частности стойкость к ударным нагрузкам.

Известно, что снизить хрупкость и тем самым повысить ударную прочность аморфных густосетчатых стеклообразных полимеров можно с помощью модификации их низкомолекулярными

Зависимость физико-механических свойств покрытий на основе полу-ВПС от их состава

Массовая доля ПУ, %	Относительная твердость на МЭ-3, отн. ед.	Стойкость к удару на УА-1, Нм	Прочность свободной пленки на разрыв, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
0	0.78	—	—	—
20	0.90	50	23	10
40	0.94	50	70	20
50	0.93	50	34	130
60	0.57	50	39	360
80	0.26	50	56	1210
100	0.12	50	30	1900

Примечание. Относительная погрешность во всех проведенных испытаниях не превышала 2.0 - 7.0%.

каучуками или эластичными полимерами [4, 5]. Одним из эффективных способов модификации густосетчатых полимеров является получение на их основе композиционных материалов, формируемых по принципу взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) [6, 7].

Настоящая работа посвящена изучению взаимосвязи структурных особенностей и физико-механических свойств полу-ВПС на основе полициануратной сетки и линейного ПУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сетчатый компонент полу-ВПС получали путем поликлиотримеризации дицианового эфира бисфенола А в присутствии катализатора триэтиламина (0.03 моля на 1 моль дицианового эфира) [8]. Линейным компонентом служил ПУ на основе 4,4-дифенилметандицианата и олигобутиленгликольадипината ($M = 4.0 \times 10^4$), который использовали в виде 15%-ного раствора в циклогексаноне. Объектами исследования были полу-ВПС с массовой долей ПУ от 20 до 80%.

Полу-ВПС получали следующим образом: олигомер дицианового эфира бисфенола А смешивали с раствором ПУ до получения гомогенного раствора, из которого поливом на стекло, обработанное диметилдихлорсиланом, получали образцы пленок. Отверждение проводили по ступенчатому режиму: при 423 К - 5 ч, при 453 К - 3 ч. Толщина формируемых пленок и покрытий варьировалась в пределах 250 - 350 мкм.

Фазовую структуру отверженных полу-ВПС исследовали методом динамической механи-

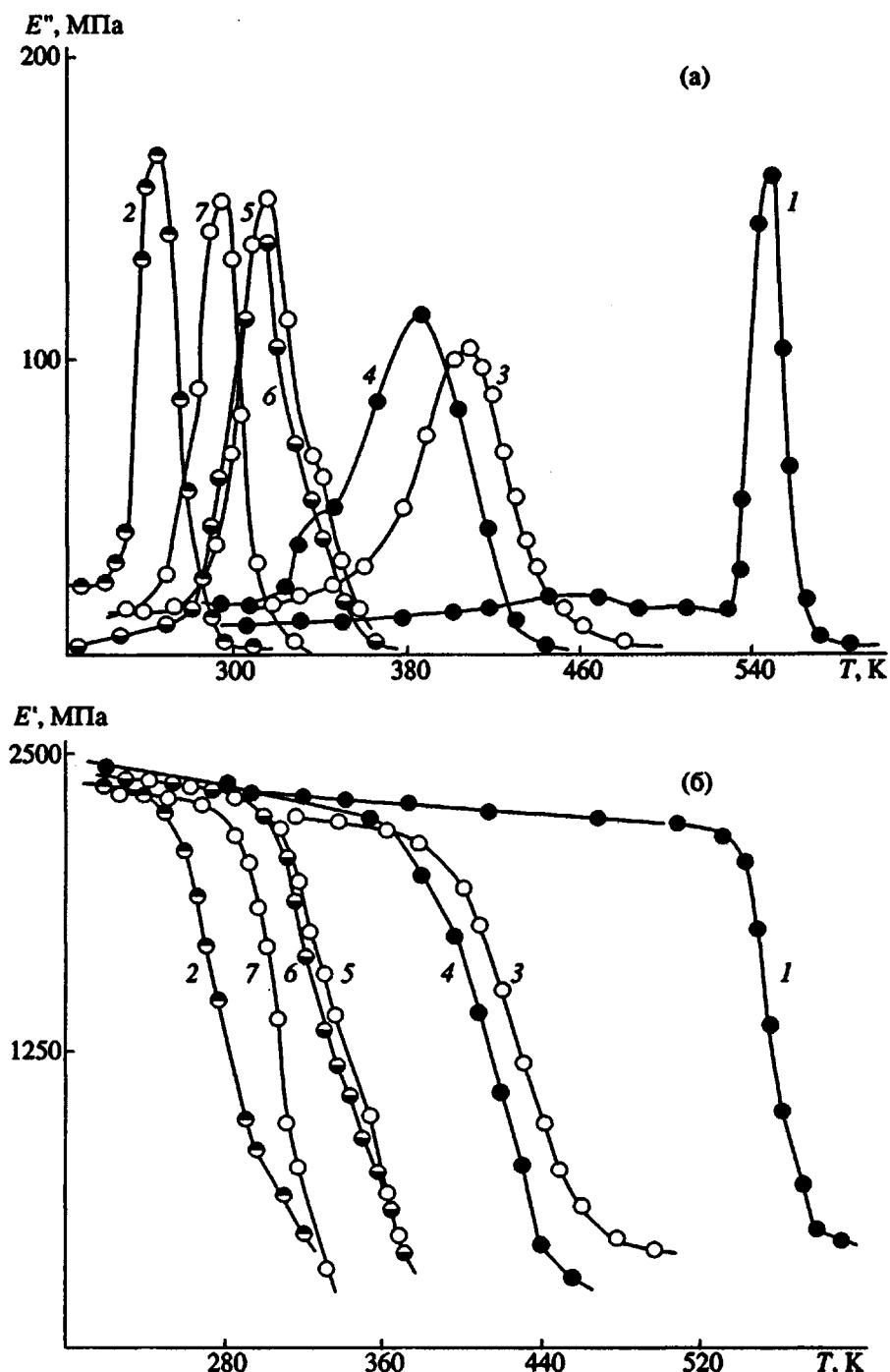


Рис. 1. Температурные зависимости E'' (а) и E' (б) для полиизоцианурата, полиуретана и полу-ВПС на их основе. Пояснения в тексте.

ческой спектроскопии (ДМС) и электронной микроскопии. ДМС исследования проводили с помощью релаксометра, описанного в работе [9], в интервале 220 - 600 К на частоте 100 Гц. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе "Jeol-Jem 100C" методом металло-углеродных реплик.

Деформационно-прочностные характеристики свободных пленок, стойкость к удару и от-

носительную твердость покрытий на основе изучаемых полу-ВПС исследовали, используя стандартные методики [10 - 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости динамического модуля упругости E' , модуля потерь E'' для исследуемых полу-ВПС и ин-

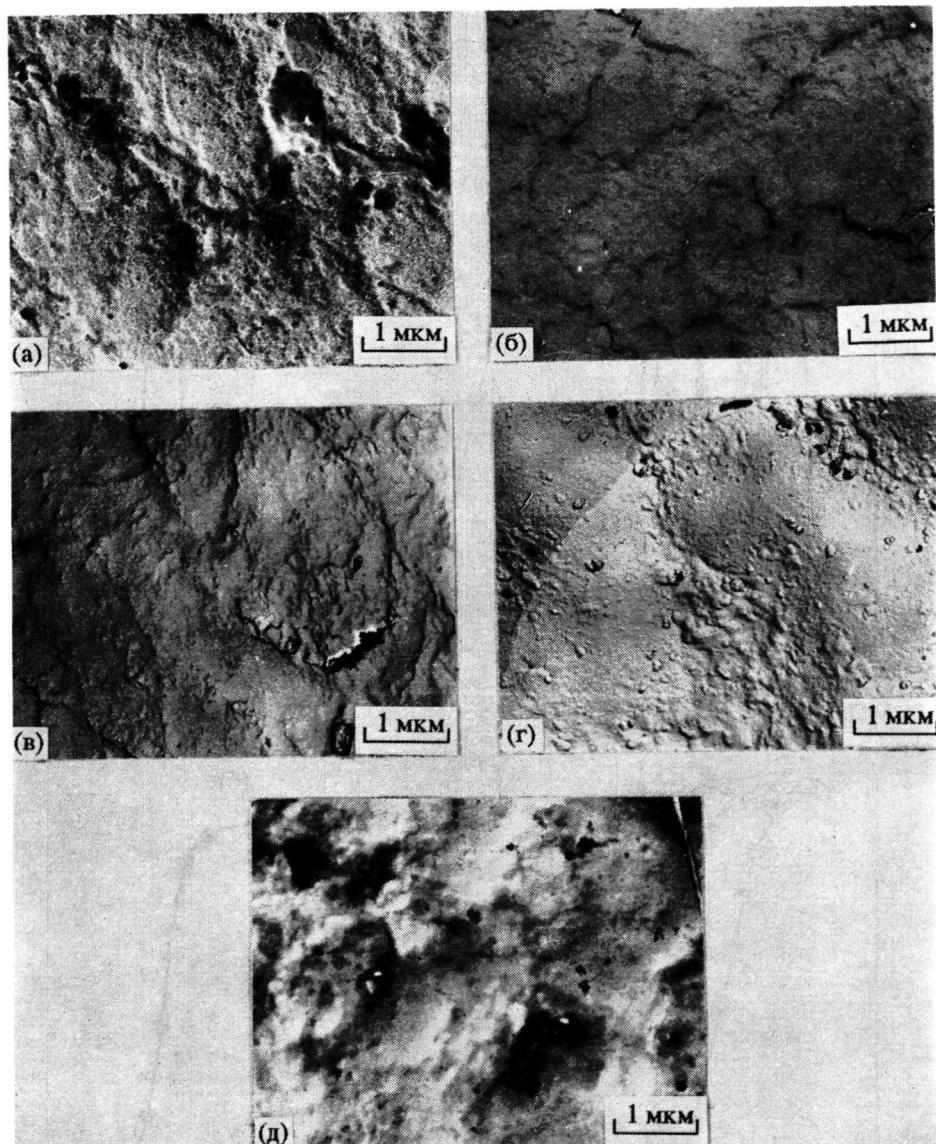


Рис. 2. Микрофотографии структуры полицианурата (а), полу-ВПС с содержанием ПУ 30 (б), 50 (в), 70% (г) и чистого ПУ (д).

дивидуальных компонентов. Из рис. 1а видно, что температурные зависимости E'' полицианурата (кривая 1) и ПУ (кривая 2) характеризуются единственным максимумом, который наблюдается при 563 и 278 К соответственно. Формирование полициануратной сетки в присутствии ПУ, т.е. образование структур по типу ВПС сказывается на форме релаксационных максимумов и вызывает смещение температурных областей, в которых они наблюдаются. Так, для полу-ВПС с содержанием ПУ 20% (рис. 1а, кривая 3) наблюдается смещение релаксационного максимума (температуры стеклования T_g) полицианурата на 125 К в область более низких температур. При этом зависимость $E''-T$, хотя и характеризуется единственным максимумом, но на восходящей ветви последнего появляется небольшое плечо, соот-

ветствующее релаксационному переходу ПУ, которое с увеличением его содержания в полу-ВПС до 40% становится более выраженным (рис. 1а, кривая 4). Такой характер полученных зависимостей указывает на двухфазность данных систем. Об этом можно судить как по виду температурных зависимостей E'' , так и E' (рис. 1). К примеру, кривая 4 на рис 1б является типичной для бинарных полимерных систем, которые характеризуются двухфазной структурой, на что указывает наличие двух плато [13].

Дальнейшее увеличение массовой доли ПУ в полу-ВПС приводит к инверсии фаз (рис. 1а, 1б, кривые 5 и 6). В полу-ВПС с содержанием ПУ 50 - 60% последний становится непрерывной fazой наряду с циануратной сеткой, и полу-ВПС

характеризуется двойной фазовой непрерывностью. В полу-ВПС с содержанием ПУ 80% (рис. 1а, 1б, кривая 7) непрерывной фазой является ПУ, а дискретной – полицианурат, который играет роль жесткого наполнителя. Сказанное подтверждается результатами деформационно-прочностных испытаний. Как видно из таблицы, полу-ВПС, в которых оба компонента образуют непрерывные фазы, характеризуются резким увеличением относительной деформации. Последующее еще большее повышение относительной деформации связано с инверсией фаз: непрерывной фазой в полу-ВПС становится ПУ.

Результаты, полученные с помощью электронной микроскопии, хорошо согласуются с результатами, полученными методом ДМС. На рис. 2 представлены микрофотографии структуры полу-ВПС, содержащих 30, 50, 70% ПУ (рис. 2б, 2в и 2г) и исходных компонентов (рис. 2а, 2д). Из рисунка видно, что полу-ВПС имеют структуру, характерную для двухфазных систем. С ростом содержания ПУ структура полу-ВПС меняется от характерной для полицианурата (рис. 2б) до характерной для ПУ (рис. 2г), проходя через обращение фаз для полу-ВПС с содержанием компонентов 50 : 50 (рис. 2в).

Ранее при исследовании кинетики формирования изучаемых композиций с помощью ИК-спектроскопии была получена зависимость степени участия групп NCO в реакции поликлопримеризации от состава полу-ВПС (рис. 3а) [8]. Как следует из рис. 3, с увеличением ПУ в полу-ВПС процент NCO-групп Q , участвующих в реакции тримеризации, уменьшается, что является причиной резкого снижения температуры релаксационного перехода полицианурата при формировании его в присутствии ПУ. Снижение T_c , вероятно, прежде всего связано с уменьшением плотности химической сшивки циануратной сетки, обусловленным расходом цианатных групп не только на реакцию тримеризации, но и на их взаимодействие с уретановыми и концевыми гидроксильными группами ПУ, т.е. на реакцию прививки ПУ к полициануратной сетке [8].

Из рис. 3б (кривая 1) видно, что на зависимости T_c от состава полу-ВПС можно выделить два участка: на первом T_c резко снижается (полу-ВПС с содержанием ПУ 20%), а второй характеризуется плавным снижением T_c с увеличением доли ПУ. Можно предположить, что более резкое снижение T_c на первом участке связано не только с уменьшением химической плотности сшивки циануратной сетки, но и с пластифицирующим эффектом ПУ. В результате того, что при невысоких концентрациях ПУ сегрегация компонентов с учетом их прививки в полу-ВПС невысокая, ПУ может воздействовать на систему как пластификатор. При увеличении содержания ПУ в полу-ВПС процесс сегрегации компонентов, вероятно, углубляется, а эффект пластификации снижается

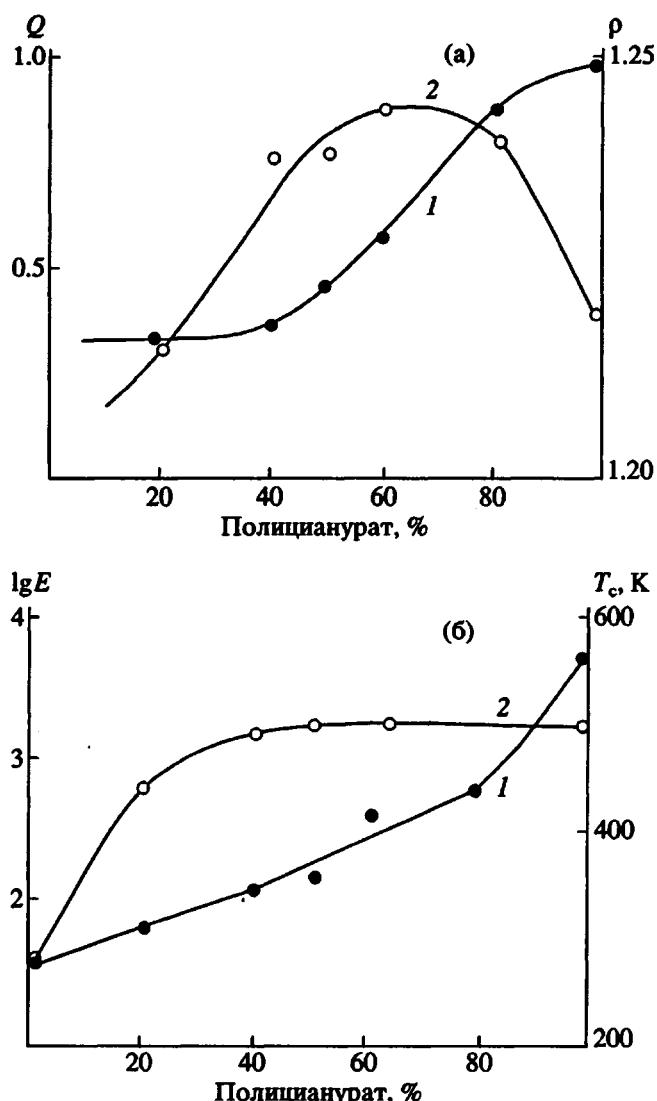


Рис. 3. Зависимости степени превращения групп NCO в реакции поликлопримеризации (1) [8] и плотности ρ (2) (а), а также T_c (1) и E' при 293 К (2) (б) от состава полу-ВПС.

или остается на прежнем уровне. Поэтому последующее уменьшение T_c имеет плавный характер.

Рассмотрим закономерности изменения динамического модуля упругости и некоторых других физико-механических характеристик, представленных на рис. 3 и в таблице. На рис. 3б приведена зависимость E' (при $T = 293$ К) от состава полу-ВПС (кривая 2). Видно, что в отличие от T_c модуль E' с введением ПУ в систему не снижается, а остается практически неизменным и лишь для полу-ВПС с содержанием ПУ 80% наблюдается его понижение. Вероятно, уменьшение плотности химической сшивки циануратной сетки компенсируется образованием системы водородных связей как между макромолекулами ПУ, так и между макромолекулами ПУ и полицианурата.

Эффективная плотность сшивки при этом не только не уменьшается, но для составов полу-ВПС с содержанием ПУ 40 - 60% (судя по значениям E') превосходит эффективную плотность сшивки исходной циануратной сетки. Отметим также, что значение E' при комнатной температуре для полу-ВПС с содержанием ПУ не более 60% остается практически неизменным, хотя композиции, содержащие 50 и 60% ПУ, находятся в переходной из стеклообразного в высокоэластическое состояние зоне. Эти композиции можно отнести к упругим стеклам [14].

Следует отметить, что введение ПУ в полициануратную сетку приводит к увеличению ударной прочности, относительной твердости покрытий и прочности на разрыв (таблица). При этом наиболее оптимальным сочетанием свойств характеризуются образцы средних составов, в частности полу-ВПС с содержанием ПУ 40%. Изменение этих параметров и модуля упругости в зависимости от состава коррелирует с изменением плотности исследуемых полу-ВПС.

Суммируя сказанное выше, можно сделать вывод об увеличении энергии когезии исследуемых полу-ВПС вследствие перераспределения системы водородных связей под влиянием введенного ПУ и прививки линейного компонента к полициануратной матрице, как было показано ранее [8].

Таким образом, покрытия, полученные на основе полицианурат-полиуретановых привитых полу-ВПС, обладают рядом особенностей, выгодно отличающих их от индивидуальной полициануратной сетки. Формирование композиций по принципу ВПС из разнородных по химическому строению исходных компонентов приводит к гетерогенной двухфазной структуре, что позволяет получать материалы и покрытия на их основе, характеризующиеся высокими значениями ударной прочности и модуля упругости в значительном интервале составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Запшиний В.Н., Мацоян С.Р. Полигиазины. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987.
2. Семенович Г.М., Липатов С.Ю., Файнлейб А.М., Шанталий Т.А., Сергеева Л.М. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 9. С. 976.
3. Файнлейб А.М., Шанталий Т.А., Панкратов В.А. // Композиционные полимерные материалы. 1991. Т. 49. С. 39.
4. Nielsen L.E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1974.
5. Bucknall C.B. Toughened Plastics. London: Appl. Sci. Publ., 1977.
6. Файнлейб А.М., Шанталий Т.А., Сергеева Л.М. // Композиционные полимерные материалы. 1991. Т. 50. С. 63.
7. Липатов С.Ю., Файнлейб А.М., Шанталий Т.А., Сергеева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 407.
8. Файнлейб А.М., Новикова Т.И., Шанталий Т.А., Сергеева Л.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 60.
9. Рожовицкий В.Ф., Шифрин В.В. Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981.
10. ГОСТ 5233-89. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору. Введ. 01.01.90 до 01.01.97. М.: Изд-во стандартов, 1989.
11. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности пленок при ударе. Введ. 01.07.74. М.: Изд-во стандартов, 1983.
12. ГОСТ 18299-72. Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости. Введ. 01.01.72 до 01.01.96. М.: Изд-во стандартов, 1972.
13. Manson J.A., Sperling L.H. Polymer Blends and Composites. N.Y.: Plenum Press, 1976.
14. Аскадский А.А., Суров Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Жданов А.А., Макарова Л.И., Маршалкович А.С., Радченко Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1517.

Structure and Viscoelastic Properties of Polycyanurate-Polyurethane Semiinterpenetrating Polymer Networks

A. A. Brovko, A. M. Fainleib, T. A. Shantalii, L. M. Sergeeva, and V. V. Davidenko

Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences,
Khar'kovskoe Shosse 48, Kiev, 252160 Ukraine

Abstract — The phase structure of polycyanurate-polyurethane semiinterpenetrating polymer networks was studied using dynamic mechanical spectroscopy and electron microscopy. Formation of polycyanurate network in the presence of linear polyurethane was shown to affect the shape and position of the peaks associated with relaxation transitions. The pattern of the observed dependences suggest a biphasic structure of the studied systems. Rigid polycyanurate matrix and linear polyurethane were found to produce combined effect on physical and mechanical properties of the materials obtained.