

УДК 541.64.539.3

## ГРАДИЕНТНЫЕ РАЗНОМОДУЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© 1995 г. А. А. Аскадский, Л. М. Голенева, К. А. Бычко

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 07.05.94 г.

Получены сетчатые полимерные материалы на основе олигомерного полизифирного каучука и ароматического диизоцианата, у которых модуль упругости плавно изменяется в пределах одного образца в заданном направлении в интервале от 4.5 МПа до 2 ГПа. Материалы не содержат никаких промежуточных слоев и границ раздела. Таким образом, осуществлен плавный переход от резины к пластмассе, и при этом решена принципиальная задача: несмотря на то, что для полученных материалов интервал модулей перекрывает значения, характерные для переходной зоны из стеклообразного в высокоэластическое состояние, материалы обнаруживают не вязкоупругое поведение (как все полимеры в переходной зоне), а упругие свойства, как у стекла или резины. Детально изучена кинетика процесса образования таких сеток, найдены оптимальные условия их получения и исследованы их механические и релаксационные свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы – получение упругих полимерных материалов, в которых модуль упругости плавно меняется в пределах одного образца в заданном направлении, и при этом в материалах должны отсутствовать какие-либо слои или границы раздела. В результате можно получить плавный переход от резины к пластмассе или наоборот, в объеме одного и того же материала, что позволило бы создать сложные разномодульные конструкции без применения традиционных методов соединения – склейки, сварки и т.д.

Сложность реализации этой идеи связана с двумя основными особенностями поведения полимерных материалов, которые будут рассмотрены ниже.

На рис. 1 схематически изображена температурная зависимость модуля упругости для типичного полимера: в области стеклообразного состояния модуль упругости слабо уменьшается с ростом температуры и мало зависит от химического строения полимера. Самые разнообразные полимерные материалы, такие как ПММА, ПС, ароматические ПА, полизифиры, полиимида и другие обладают в изотропном стеклообразном состоянии примерно одинаковым модулем упругости, средняя величина которого колеблется в пределах 2 - 3 ГПа. В этом заключается первая трудность получения разномодульных градиентных материалов.

Как видно из приведенной схемы, в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние модуль упругости резко падает в узком интервале температур (20 - 30°C), уменьшаясь на несколько десятичных порядков. В связи с этим на первый взгляд может показаться, что

задача получения полимеров с различными модулями упругости, лежащими, например, в интервале от 3 ГПа до 3 МПа, достаточно проста: для этого нужно получить полимеры, у которых температура стеклования близка к комнатной (если разномодульные материалы должны работать при комнатной температуре). Однако, как хорошо известно, материалы в переходной зоне обнаруживают ярко выраженное вязкоупругое поведение, и кроме того, их механические свойства резко меняются при очень небольшом изменении температуры как в сторону ее понижения (переход к пластмассе), так и в сторону ее повышения (переход к резине). В этом и заключается вторая трудность получения разномодульных материалов, которые наряду с широким интервалом изменения модуля упругости должны обладать упругими, а не вязкоупругими свойствами; также они должны сохранять заданный градиент свойств в широком интервале температур. Получение таких материалов является, как отмечено выше, целью настоящей работы.

Схематически задача может быть пояснена следующим образом. На рис. 2 изображена пластина полимерного материала, в котором модуль упругости плавно меняется в пределах одного и того же образца по его высоте на несколько десятичных порядков. Изменение модуля по высоте образца может быть линейным или нелинейным (заранее заданным). При этом может осуществляться плавный переход или от резины к пластмассе, или от мягкого стекла к жесткому стеклу, или от мягкой резины к жесткой. Еще раз подчеркнем, что несмотря на то, что в пределах данной пластины модуль упругости должен принимать разные значения, в том числе и такие, которые характерны

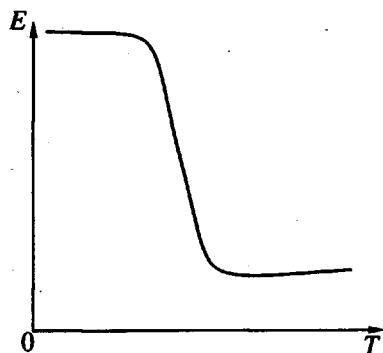


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая зависимость модуля упругости  $E$  от температуры  $T$  для сетчатого полимера.

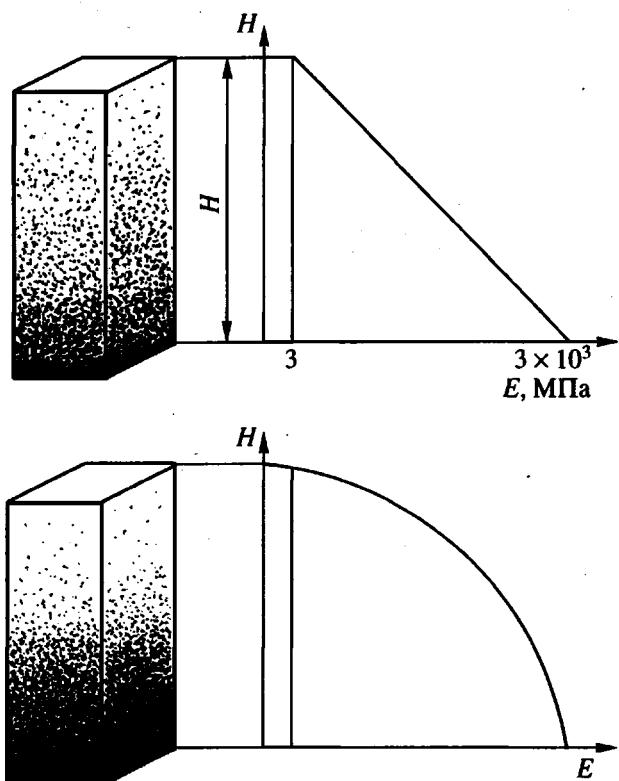


Рис. 2. Иллюстрация возможностей регулирования модуля упругости  $E$  по высоте образца  $H$ .

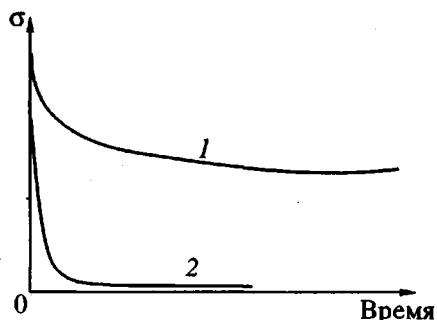


Рис. 3. Схематическое изображение кривых релаксации напряжения для сетчатых полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии (1) и в переходной зоне (2).

для переходной зоны, свойства материала должны оставаться упругими, а не вязкоупругими, и форма образца должна немедленно восстанавливаться после деформации.

По поводу упругого поведения полимеров необходимо сделать некоторые замечания. Хорошо известно, что и в стеклообразном, и в резиноподобном состоянии полимеры также проявляют вязкоупругие свойства. Это выражается, в частности, в том, что в процессе релаксации напряжения, как это изображено на рис. 3, в начальный период времени напряжение резко снижается, но довольно быстро этот спад замедляется, и дальше напряжение остается примерно постоянным. Напротив, в переходной зоне напряжение быстро релаксирует, приближаясь к нулевому значению (рис. 3).

Сама идея изменения модуля упругости и других механических свойств сетчатых полимеров путем изменения плотности сшивки и структуры межузловых цепей и узлов сетки хорошо известна. Однако реализация этой идеи в принципе не может привести к существенному изменению модуля упругости в стеклообразном состоянии. Обширный опыт исследования структуры и свойств сетчатых полимеров показывает, что путем изменения упомянутых выше параметров модуль упругости сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии может быть изменен только в 2 - 3 раза [1]. Более того, снижение плотности сшивки может привести не к уменьшению модуля упругости в стеклообразном состоянии, а к его увеличению [2]. Таким образом, поставленная в работе задача изменения модуля упругости в пределах одного и того же образца на несколько десятичных порядков не может быть решена приемами, упомянутыми выше. Что касается высокоэластического состояния, то изменением плотности сшивки можно добиться более существенного изменения модуля высокоэластичности, чем в стеклообразном состоянии. Но и в данном случае модуль упругости не может быть изменен на несколько десятичных порядков. Поэтому для решения поставленной задачи необходим принципиально иной подход.

Теоретически широкого диапазона изменения модуля упругости без применения каких-либо пластификаторов или наполнителей можно достичь, создавая частосетчатые структуры, содержащие объемные жесткие узлы, связанные гибкими линейными цепями регулируемой длины. Это вытекает из обобщенного уравнения для оценки равновесного модуля высокоэластичности  $E_\infty$  для сетчатых систем, полученного в работе [3]

$$E_\infty = E_0 \frac{2(m + \beta)}{\Phi m^2}, \quad (1)$$

где  $E_0$  – модуль упругости такого сетчатого полимера, у которого расстояние между узлами сетки

составляет одно повторяющееся звено,

$$E_0 = \frac{3\rho RFT}{2M_0}; \quad (2)$$

$m$  – число повторяющихся звеньев в усредненном межузловом фрагменте;  $\Phi$  – функциональность сетки (количество цепей, выходящих из узла);  $\rho$  – плотность;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $M_0$  – ММ повторяющегося звена в межузловом фрагменте. Величина  $\beta$  представляет собой отношение ван-дер-ваальсов объема узла сетки  $(\sum_i \Delta V_i)_y$  к ван-дер-ваальсову объему повторяющегося звена линейного фрагмента

$$\beta = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_y}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0} \quad (3)$$

Понятие узла сетки с рассматриваемых позиций детально описано в работах [4, 5].

Легко показать, что соотношение (1) с учетом формул (2) и (3) переходит в уравнение

$$E_\infty = \frac{3\rho RT}{M_c} \left(1 + \frac{M_0}{M_c}\beta\right) \quad (4)$$

или

$$E_\infty = \frac{3\rho RT}{M_c} \left(1 + \frac{\beta}{m}\right), \quad (5)$$

где  $M_c$  – средняя ММ линейного фрагмента между соседними узлами.

Если сетка является редкой, то  $M_c \gg M_0$  и  $\frac{\beta}{m} \ll 1$ .

При таких условиях уравнения (4) и (5) переходят в классическое соотношение

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (6)$$

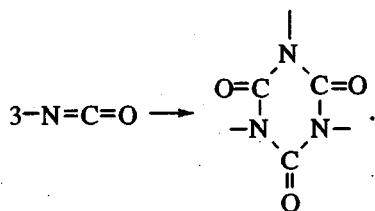
Для частных сеток, когда расстояние между соседними узлами равно всего лишь нескольким повторяющимся звеньям или даже меньше одного звена, величина  $\beta$  начинает играть существенную роль, поскольку  $M_c \sim M_0$  и  $m \sim 1$ . Если при этом целенаправленно регулировать процесс микрофазового расслоения таким образом, чтобы объемные полярные узлы сетки образовали микродомены вследствие существенного отличия их поверхностной энергии от поверхностной энергии гибких и коротких неполярных цепей, то узлами сетки будут служить эти микродомены. Тогда ван-дер-ваальсов объем этих узлов  $(\sum_i \Delta V_i)_y$  будет существенно превосходить ван-

дер-ваальсов объем повторяющегося звена  $(\sum_i \Delta V_i)_0$  в межузловых фрагментах, и величина  $\beta$ , согласно уравнению (3), будет принимать большие значения, что приведет к повышенным значениям  $E_\infty$ , согласно уравнениям (4) и (5). Таким образом, большого значения  $E_\infty$  можно достичь, переходя к частым сеткам с объемными узлами шивки, когда  $M_c \sim M_0$ ,  $m \sim 1$ , а величина  $(\sum_i \Delta V_i)_y > (\sum_i \Delta V_i)_0$ . При этом, чтобы сохранить низкую  $T_g$ , линейные фрагменты между узлами должны быть очень гибкими.

Такая структура сетки реализована в работах [6, 7] путем синтеза сетчатых полизициануратов, где роль узла выполняли изоциануратные циклы с примыкающими к ним ароматическими ядрами, а роль межузлового фрагмента – достаточно короткие, но гибкие кремнийорганические цепочки с изменяющейся в небольших пределах степенью полимеризации. Регулированием соотношения двух резко отличающихся по химическому строению структурных фрагментов достигали изменения модуля упругости от значений, присущих полимерным стеклам (3 ГПа) до значений, характерных для эластомеров (3 МПа). При этом во всем диапазоне свойств полимеры проявляли упругое, а не вязкоупругое поведение.

В данной работе в качестве межузловых фрагментов использованы короткие цепи на основе олигомерного сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена.

В основе синтеза таких сетчатых полимеров лежит реакция полициклотримеризации бифункциональных мономеров и олигомеров с концевыми изоцианатными группами [8], позволяющая получить химически регулярные сетки с трехфункциональными изоциануратными циклами, образованными взаимодействием трех изоцианатных групп



Имея такую сетку, изменением соотношения жестких объемных узлов и связывающих их гибких линейных фрагментов, как отмечено выше, можно широко и направленно регулировать структуру и упругие свойства материала в широком интервале температур.

Такие полимеры получали в настоящей работе в две стадии. Сначала по реакции уретанообразования [9] присоединением дизоцианата к олигомерному полиэфирдиолу синтезировали олигомерный дизоцианат (олигоэфирдизоцианат-ОЭЦ),

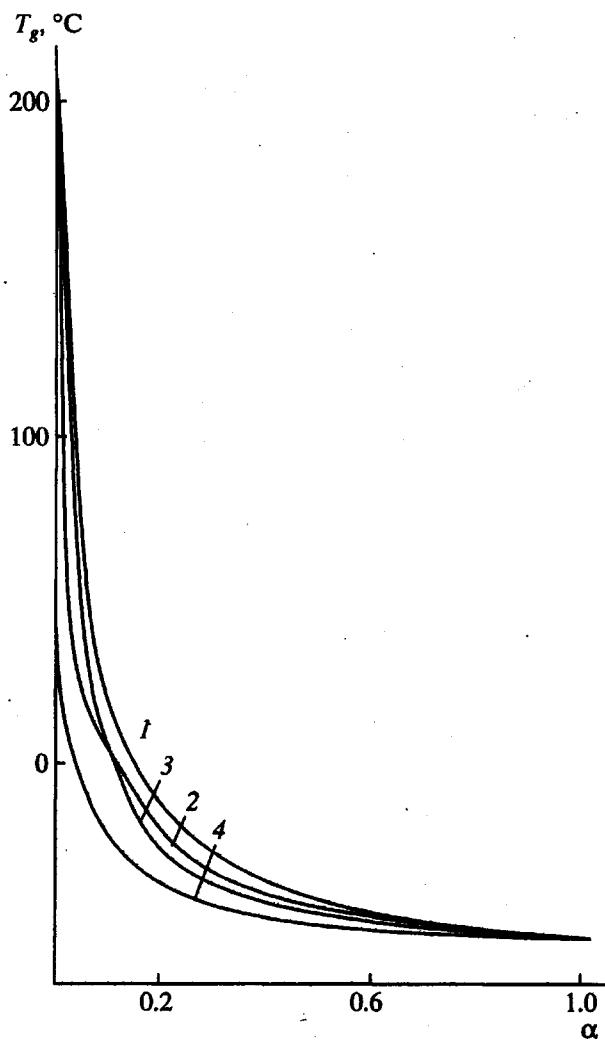
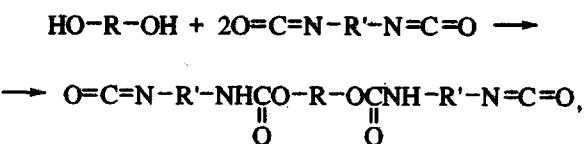


Рис. 4. Зависимость расчетной температуры стеклования  $T_g$  полиизоциануратных полимеров на основе диизоцианатов с разной структурой  $R'$  в зависимости от молярной доли  $\alpha$  каучука ПФ-ОП-15:  
 1 —  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ; 2 —  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  
 3 —  $-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}-$ ; 4 —  $-(\text{CH}_2)_6-$ .

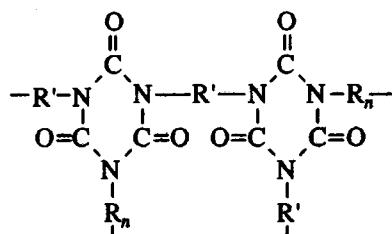
используя в качестве диолов простые полиэфирные каучуки с концевыми гидроксильными группами



где  $\text{R} = \{[-\text{O}(\text{CH}_2)_4]_m-(\text{OCH}_2\text{CH})_n-\}_p-$ ,  
 $\text{CH}_3$

В результате последующей полициклотримеризации ОЭЦ получали сетчатые полимеры [10], где узлами связки служили изоциануратные цик-

лы, а связывающие их линейные цепи, их длина и гибкость определялись структурой выбранного полиэфира. Диапазон свойств отверждений ОЭЦ может быть существенно расширен при их сополимеризации с изменяющимся количеством диизоцианата любого химического строения (ароматического, алициклического или алифатического), способного с достаточной скоростью образовывать сетчатые полимеры по механизму циклотримеризации. Реально в этом случае образуется смешанная сополимерная структура. Полимер одновременно может содержать сетку, построенную из продуктов гомополициклотримеризации ОЭЦ и диизоцианата, и сетку, являющуюся результатом взаимодействия между ОЭЦ и диизоцианатом с образованием различных структур с произвольным расположением связывающих цепочек  $\text{R}_n$  и  $\text{R}'$



Здесь  $\text{R}_n$  — остаток макродиизоцианата,  $\text{R}'$  — углеводородный фрагмент диизоцианата.

С увеличением избытка циклического диизоцианата по отношению к ОЭЦ в исходной реакционной смеси возрастает доля жестких структур  $\text{R}'$  в сетчатом полимере. Таким образом, можно по желанию изменять соотношение гибких (полиэфирных) и жестких (изоциануратных ядер с примыкающими к ним циклическими ядрами диизоцианата) фрагментов и этим регулировать в широких пределах механические свойства.

Для проверки действительной возможности такого регулирования свойств полимеров предварительно по методу [4] был проведен расчет температуры стеклования  $T_g$  исследуемых сетчатых систем в зависимости от их химического состава. С помощью ЭВМ получен характер изменения  $T_g$  сополимеров непрерывно меняющегося состава, содержащих ОЭЦ и диизоцианаты различного химического строения в зависимости от молярной доли  $\alpha$  макродиизоцианата.

Плавное уменьшение величины  $T_g$  с повышением доли гибкого каучукового фрагмента показано на рис. 4. При этом нижнее предельное значение  $T_g$  для всех рассчитанных композиций находится в узком интервале температур (от  $-65$  до  $-50^\circ\text{C}$ ), мало зависит от структуры диизоцианата и определяется строением каучукового компонента. Верхнее значение  $T_g$  лежит в области температур от  $65$  до  $205^\circ\text{C}$ . Зависимость величины  $T_g$  от жесткости углеводородного фрагмента диизоцианатного составляющего композиции наглядно

проявляется при переходе от алифатического диизоцианата (1,6-гександиизоцианата с  $T_g = 64^\circ\text{C}$ ) к алициклическому или ароматическим диизоцианатам ( $T_g = 103 - 174^\circ\text{C}$ ).

Проведенные расчеты показали также, что при низкой  $T_g$  (ниже комнатной) равновесный модуль  $E_\infty$  может принимать высокие значения, характерные для переходной зоны из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Величина модуля естественным образом зависит от содержания циклического или алифатического дизоцианата в его смеси с ОЭЦ, от чего в свою очередь зависит величина ван-дер-ваальсового объема усредненного межузлового фрагмента. Меняя соотношение этих двух дизоцианатов, можно в широких пределах регулировать значения  $E_\infty$  при сохранении необходимой низкой  $T_g$ .

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве олигомерного полиэфира с концевыми гидроксильными группами использовали сополимер ТГФ с окисью пропилена марки ПФ-ОП-15 (ТУ 6-05-6058-76) с  $\bar{M} = 1.7 \times 10^3$  и содержанием гидроксильных групп 2.7%.

ОЭЦ получали при постепенном добавлении 2.2 моля 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) при 60 - 65°C к 1 молю полиэфира, предварительно высущенного в вакууме (120 - 130°C, 1.3 кПа, 2 ч) и перемешивали при этой температуре в течение 1.5 ч до полного прохождения реакции между гидроксильными группами низкомолекулярного каучука и изоцианатными группами ТДИ в соответствии с приведенной выше схемой получения ОЭЦ. Этот процесс контролировали методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности поглощения полосы 2280 см<sup>-1</sup> [11] и по исчезновению поглощения гидроксильных групп в области 3500 - 3600 см<sup>-1</sup>. Продукт вакуумировали до прекращения вспенивания. ОЭЦ получали в виде вязкой при комнатной температуре жидкости от бесцветной до бледно-желтого цвета,  $\rho^{25} = 1.047 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $n_D^{25} = 1.4892$ . По ИК-спектру идентифицировали образование в результате прошедшей реакции уретановых групп, поглощающих в области 3300 - 3400 см<sup>-1</sup> [9], присутствие остаточных изоцианатных групп ( $D_{2280}/D_{2870} = 0.8 - 0.9$ ).

Для получения сетчатых полимеров методом блочной циклотримеризации ОЭЦ смешивали при 70°C с переменным количеством ТДИ и катализатором, заранее приготовленным смешением диметилбензиламина (ДМБА) с эпоксидным олигомером ЭД-22 в необходимой пропорции, вакуумировали 5 - 10 мин при 70°C до прекращения интенсивного вспенивания и заливали в стеклянные или металлические формы, обработанные в парах диметилдихлорсилана или смазанные кремнийорганическим вазелином КВ-3 в качест-

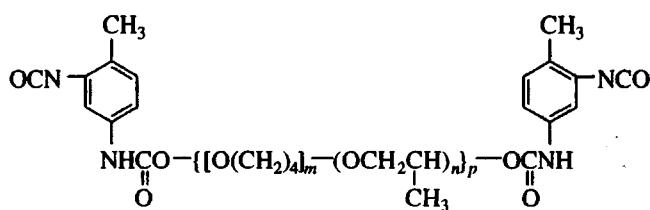
ве антиадгезива. Отвреждение композиций осуществляли путем ступенчатого нагрева от 70 - 80°C до максимальной температуры, установленной в результате проведенных исследований.

ДТА реакционных смесей осуществляли на дивергаторе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 3 град/мин. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. После смешения всех компонентов пробу раздавливали между оптическими стеклами до толщины слоя 1 - 3 мкм и регистрировали ИК-спектр при непрерывном отверждении пробы непосредственно в кювете. О скорости реакции и глубине превращения судили по убыванию интенсивности поглощения группы  $N=C=O$  при  $2280\text{ cm}^{-1}$ . В качестве внутреннего стандарта использовали полосу валентных колебаний алкильных групп при  $2870$  или  $2930\text{ cm}^{-1}$ . Предварительные исследования показали, что материал оптических окошек ( $NaCl$ ) несколько замедляет реакцию циклотримеризации и этим искажает истинную картину. Поэтому пробу сначала раздавливали между тефлоновой пленкой толщиной 30 мкм, у которой отсутствует поглощение в области  $1600 - 3500\text{ cm}^{-1}$ , затем зажимали между  $NaCl$  стеклами в кювете. При регистрации ИК-спектра в камеру сравнения помещали аналогичный комплект без пробы.

Модуль упругости полимеров определяли по кривым сжатия, полученным на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова-Регеля [12] на цилиндрических образцах диаметром 6 и высотой 9 мм, вырезанных из монолитного блока по его длине в разных точках градиента. Скорость деформирования составляла 46.8 мкм/мин, предельную деформацию доводили до 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве одного из исходных продуктов для синтеза градиентных полимеров использовали полиэфирный каучук ПФ-ОП-15, служащий исходным сырьем в производстве полиуретанов. Взаимодействием его с ТДИ получали сначала ОЭЦ, содержащий на концах две реакционноспособные изоцианатные группы



где  $m = 19.665$ ;  $n = 1.656$ ;  $p = 1.2$ .

Сложность синтеза полимеров по механизму циклопримерилизации заключается в том, что ввиду высокой химической активности диизоцианатов реакция в зависимости от условий ее проведения

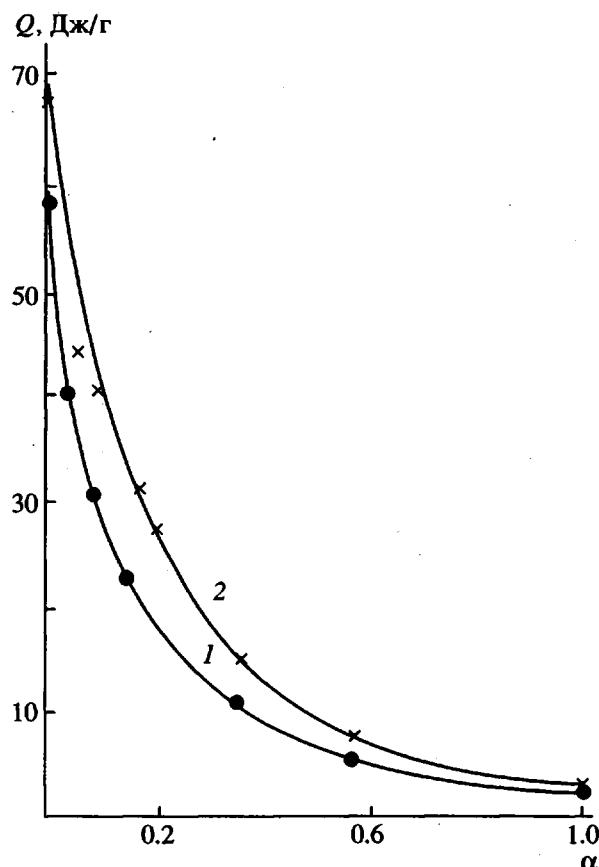


Рис. 5. Зависимость теплоты  $Q$  реакции взаимодействия ТДИ с ОЭЦ от молярной доли  $\alpha$  последнего при содержании ДМБА 0.15 (1) и 0.3 мол. % (2).

может сопровождаться побочными процессами [13]. Образующиеся при этом продукты не только нарушают регулярность заданной структуры "проектируемого" полимера, но могут отрицательно сказаться на внешнем качестве материала вследствие выделения углекислого газа при гидролизе изоцианатных групп или их карбодиимидализации при высоких температурах. Протекание побочных реакций необходимо избежать при проведении реакции полициклотримеризации в массе, хотя достичь этого трудно. В связи со сказанным полезны результаты предшествующих исследований [14 - 16], определившие состав двойной катализитической системы, которая включает третичный амин и фенилглицидиловый эфир (или эпоксидный олигомер), и температурные условия реакции (ступенчатый подъем температуры до 200 - 220°C), необходимые для селективного проведения циклотримеризации в массе с количественной конверсией функциональных групп. В этих же и других работах доказано присутствие изоциануратных циклов в образующихся при таких условиях сетчатых полимерах и отсутствие побочных структур.

Однако, поскольку в нашем случае были использованы исходные системы, не описанные ранее, необходимо детально исследовать данный химический процесс и определить наилучшие условия взаимодействия.

Как известно [13], в ТДИ наиболее активной является изоцианатная группа, расположенная в *пара*-положении к метильной группе. Она первой вступает в реакцию уретанообразования при взаимодействии со спиртами. Образование уретановых групп дополнительно дезактивирует оставшуюся изоцианатную группу, расположенную в *ортого*-положении, уже изначально менее активную, что может создать определенные трудности при проведении реакции полициклотримеризации с участием ТДИ. Помимо этого следует учесть присутствие уретановых групп в ОЭЦ, которые, по данным работы [9], деструктируют при 150 - 200°C, в связи с чем может возникнуть необходимость снижения верхнего температурного предела процесса отверждения.

В настоящем исследовании в качестве катализатора использовали ДМБА, сокатализатора – эпоксидный олигомер ЭД-22. Задача состояла в том, чтобы исследовать влияние всех переменных параметров процесса – концентрации катализатора, соотношения катализатор–сокатализатор, температурно-временного режима при меняющемся составе композиций на конверсию изоцианатных групп.

По данным ДТА, реакция взаимодействия ОЭЦ с ТДИ является экзотермической. В условиях нагревания на воздухе при непрерывно возрастающей температуре тепловыделение начиналось в зависимости от состава реакционной смеси при 100 - 120°C, достигая максимальной скорости при 100 - 145°C. С повышением содержания ТДИ в композиции экзотермический пик сдвигался в область более высоких температур, при этом также возрастала величина теплового эффекта (рис. 5). Увеличение содержания катализатора менее заметно влияло на повышение величины теплового эффекта.

По данным ИК-спектроскопии, уменьшение концентрации изоцианатных групп, свидетельствующее о прохождении химической реакции по этим группам, начиналось уже при комнатной температуре и через 5 сут при ~20°C достигало 20 - 60%-ной конверсии в зависимости от доли ТДИ в исходной смеси. При ступенчатом нагревании до 80 - 100°C и выше скорость реакции заметно возрастала таким образом, что на каждой температурной ступени кинетическая кривая, характеризующая снижение содержания изоцианатных групп во времени, через некоторое время приближалась к горизонтали (рис. 6), что свидетельствовало о замедлении процесса на данном этапе нагревания. Это связано с тем, что повышающаяся

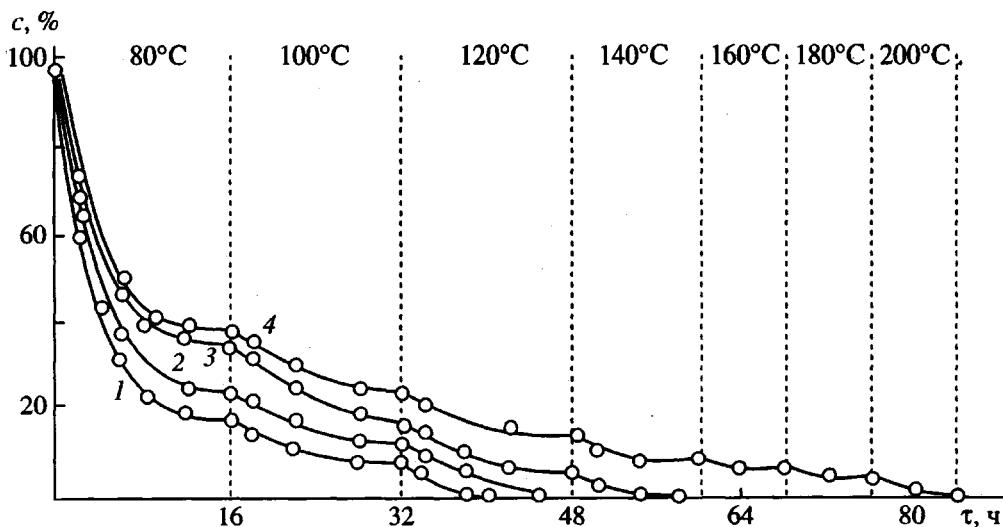


Рис. 6. Изменение концентрации изоцианатных групп  $c$  при циклотримеризации ОЭЦ с ТДИ в процессе ступенчатого подъема температуры от 80 до 200°C и при содержании ТДИ 0 (1), 6 (2), 30 (3) и 46% (4).

в ходе реакции отверждения температура стекловления образующегося полимера приближалась к температуре ее проведения. Продолжение реакции следовало при дальнейшем повышении температуры, что обусловлено расстекловыванием полимера, т.е. увеличением сегментальной подвижности образующейся сетки и улучшением условий контакта функциональных групп [1, 14, 15]. С повышением содержания ТДИ в реакционной смеси и, следовательно, с увеличением жесткости образующейся сетки скорость расходования изоцианатных групп уменьшалась (рис. 6) и соответственно возрастала необходимая конечная температура отверждения, при которой процесс можно считать завершенным.

Ввиду отчетливо выраженной зависимости скорости реакции от состава композиции, т.е. от соотношения ОЭЦ к ТДИ, провели раздельное исследование кинетики отверждения ОЭЦ и его смеси с 90 мол. % ТДИ.

Установлено, что медленное расходование изоцианатных групп в ОЭЦ в ходе процесса происходит при комнатной температуре и в отсутствие катализатора до полного их исчезновения через месяц и с превращением ОЭЦ в гель, сильно набухающий в хлороформе. При хранении при  $0 \pm 2^\circ\text{C}$  этот процесс так резко замедлялся, что через 9 месяцев конверсия достигла только 10 - 15% и МДЦ не потерял своих технологических свойств. В присутствии 0.5 - 0.8 мол. % ДМБА гель образовывался при комнатной температуре через 5 суток. Повышение начальной температуры реакции циклотримеризации полезно не только для ускорения процесса, но и для снижения (по данным работы [8]) вероятности побочной реакции димеризации и образования уретидионовой структуры. В соответствии с предварительными

исследованиями наилучшие по внешнему виду образцы в блоке получали, когда процесс отверждения начинали при 80°C. Из представленных на рис. 7 данных следует, что в зависимости от концентрации катализатора и сокатализатора конверсия изоцианатных групп приближается к 100% при 100 - 150°C за 8 - 16 ч. Наиболее благоприятно процесс идет при концентрации ДМБА 0.8 - 1.0 мол. % и молярном отношении ДМБА : ЭД-22 = 1 : 10. При содержании ДМБА 4 мол. % по отношению к ОЭЦ уже через 1 ч образовывался гель, который при последующем повышении температуры вспенивался.

В оптимальных условиях эластичный прозрачный гель образовывался при 80°C через 8 - 10 ч или при последовательном нагревании при 80°C в течение 4 ч и 100°C - 3 ч. По данным работы [15], большее содержание эпоксидного олигомера в катализитической системе способствует болееному протеканию реакции циклотримеризации. Однако с учетом конечной задачи получения градиентных материалов нужно стремиться к минимальному содержанию его в композиции, так как избыток эпоксидного олигомера может нивелировать влияние соотношения основных структурных фрагментов сетки на градиент свойств. Расчеты, проведенные по кривым рис. 7, показали, что скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций катализатора и сокатализатора (рис. 8). На основе этих данных найдены оптимальные соотношения катализатора и сокатализатора, составляющие 0.5 - 1.2 мол. % ДМБА и молярное отношение ЭД-22 : ДМБА = (5 - 15) : 1.

Исследования кинетики изучаемых процессов, проведенные в аналогичных условиях, но при изменяющемся содержании ТДИ в исходных

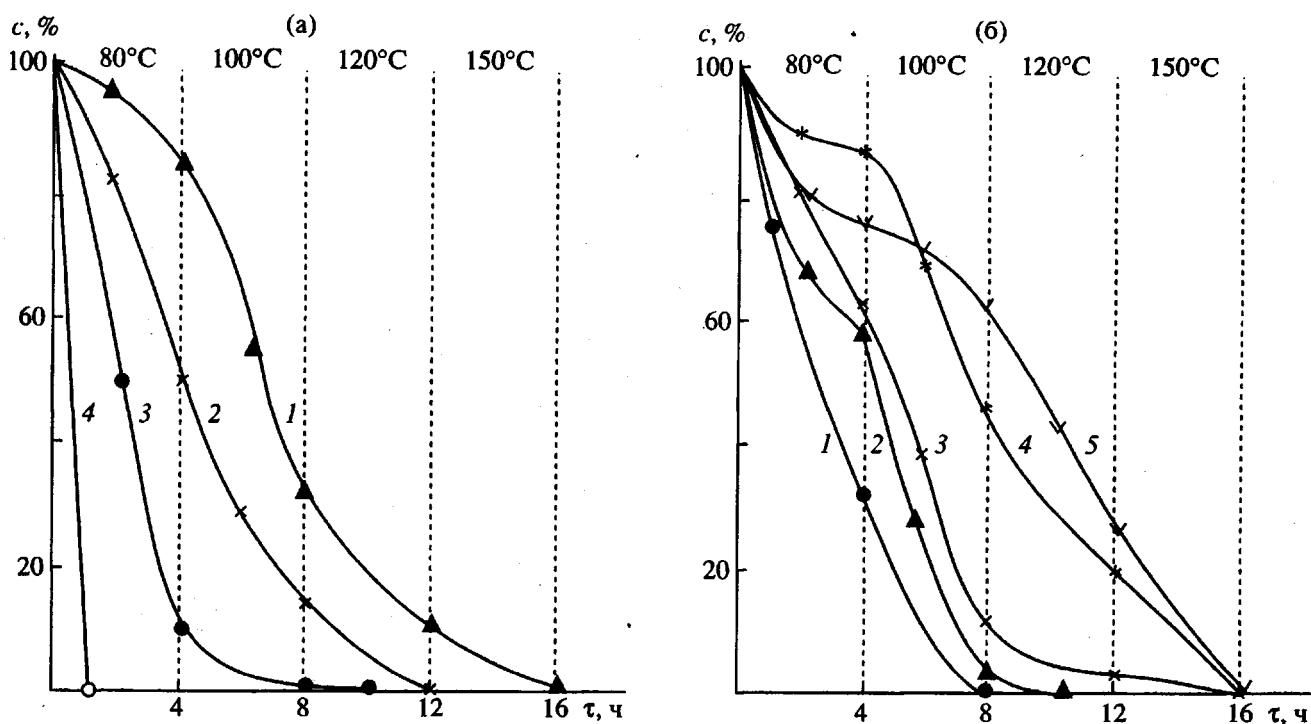


Рис. 7. Изменение содержания изоцианатных групп в ОЭЦ при ступенчатом повышении температуры. а – молярное отношение ДМБА : ЭД-22 = 1 : 10, концентрация ДМБА в ОЭЦ 0.5 (1); 0.8 (2); 1.2 (3); 4.0 мол. % (4); б – молярное отношение ДМБА к ЭД-22 переменно и составляет 1 : 15 (1), 1 : 1.7 (2, 5), 1 : 4.5 (3, 4); концентрация ДМБА 0.8 (1), 1.1 (2, 3), 0.6 (4) и 0.4 мол. % (5).

смесь, показали, что с повышением его содержания возрастала температура, необходимая для полной конверсии изоцианатных групп, регистрируемых ИК-спектром (рис. 6). Наиболее интенсивно реакция протекала на начальной стадии нагревания при 80°C, затем постепенно замедлялась

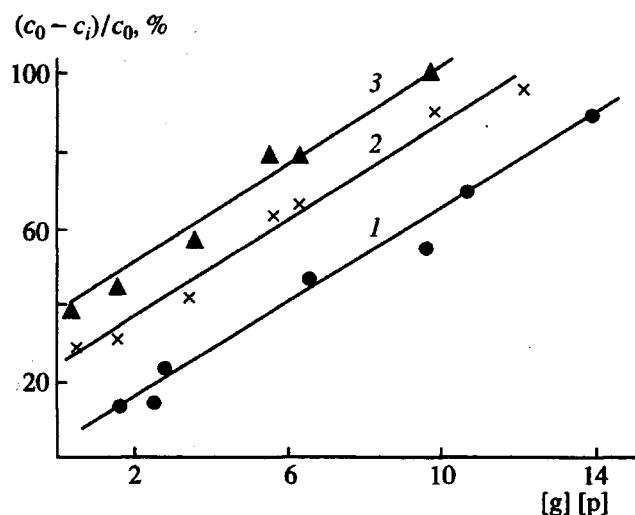


Рис. 8. Зависимость конверсии изоцианатных групп при отверждении ОЭЦ от произведения молярных концентраций ДМБА [г] и ЭД-22 [п] при разных условиях нагревания: 80°C/4 ч (1); 80°C/4 ч + 100°C/2 ч (2); 80°C/4 ч + 100°C/3 ч (3).

и завершалась практически при 180 - 200°C, что подтверждалось данными горячей экстракции.

Желая снизить конечную температуру отверждения и сократить время отверждения, исследовали влияние содержания катализатора на скорость реакции. Как видно из рис. 9а, на примере отверждения композиции, содержащей 90 мол. % ТДИ, повышение концентрации ДМБА ускоряет заметно только начальную стадию отверждения, затем процесс замедляется и также завершается в интервале 180 - 200°C. Пограничной концентрацией ДМБА можно считать 0.43 мол. % (рис. 9а, кривая 1), когда реакция уже при 80°C проходила настолько интенсивно, что уже в процессе вакуумирования композиции перед заливкой в форму вязкость быстро нарастала и процесс становился нетехнологичным. После 80°C реакция резко замедлялась, далее процесс протекал медленно и полностью изоцианатные группы исчезали при тех же 180 - 200°C. Это подтверждает сделанный в работе [14] вывод, что такое затруднение реакции в массе связано с образованием жесткой полимерной структуры, усиливающейся с повышением содержания ароматического диизоцианата и затрудняющей диффузию реакционных групп и их взаимодействие. Данные, представленные на рис. 10, также показывают область оптимального соотношения катализатора и сокатализатора при отверждении композиции ОЭЦ с 90 мол. % ТДИ.

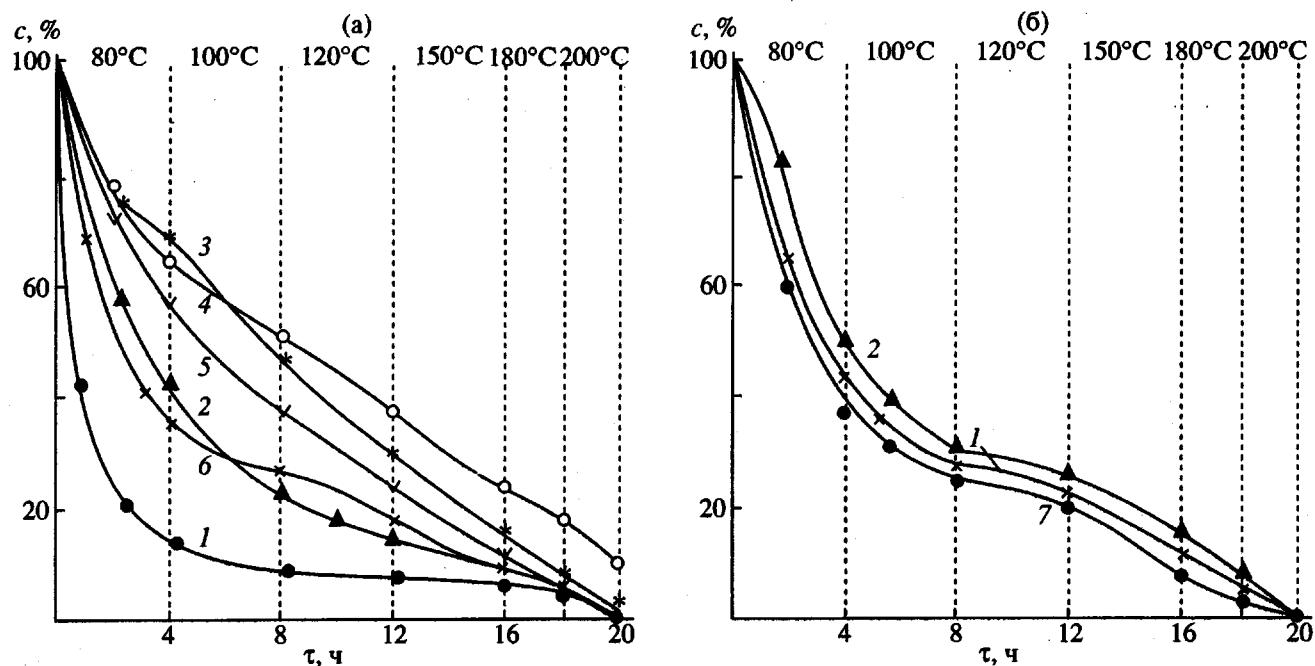


Рис. 9. Изменение содержания изоцианатных групп  $c$  при циклодимеризации ОЭЦ с ТДИ (90 мол. %) при молярном отношении ДМБА: ЭД-22 = 1 : 10 (1, 2, 3, 7); 1 : 5 (4, 5) и 1 : 15 (6). Концентрация ДМБА 0.43 (1); 0.30 (2, 5, 6); 0.14 (3, 4) и 0.58 мол. % (7); а – ТДИ, х.ч.; б – ТДИ, технический.

Поскольку катализатор при расчете соотносился к ТДИ, этой зависимостью можно пользоваться для приготовления смесей с любым его содержанием.

Следует заметить, что вследствие высокой интенсивности полосы  $2280 \text{ cm}^{-1}$ , превосходящей в начале реакции все остальные полосы поглощения, она чувствительна даже к следам изоцианатных групп в отверженном полимере. Полное исчезновение этой полосы при исследовании кинетики еще не означает, что изоцианатные группы в ходе реакции полностью исчерпаны. Поскольку чувствительность метода ИК-спектроскопии ограничена, в тонких образцах (до 10 мкм) эта полоса может быть и не замечена, хотя изоцианатные группы еще присутствуют. Это видно из того, что при увеличении толщины образца до 150 - 200 мкм при прочих равных условиях полоса  $2280 \text{ cm}^{-1}$  проявляется в ИК-спектре, причем ее интенсивность возрастает с увеличением содержания ТДИ. В полимере, полученному при содержании 90 мол. % ТДИ, эта полоса исчезает только после многочасового (6 - 10 ч) прогревания полимера при 220 - 230°C.

Все предыдущие исследования были проведены с использованием ТДИ (х. ч.). При работе с техническим продуктом в реальной практике получения градиентных материалов следует учесть, что в этом случае процессы циклодимеризации, ведущие к образованию сетчатого полимера, протекают менее активно (рис. 10), причем влия-

ние примесей возрастает с увеличением содержания ТДИ в исходной смеси. Это требует увеличения концентрации катализатора до 0.40 - 0.45 мол. %.

По данным горячей экстракции в ацетоне, полимеры можно считать практически полностью отверженными после выдержки при конечной температуре 180°C в соответствии с рис. 9, когда

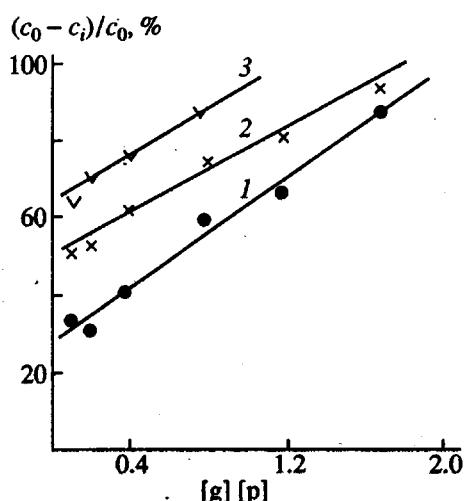


Рис. 10. Зависимость конверсии изоцианатных групп от произведения молярных концентраций ДМБА [г] и ЭД-22 [п] при циклодимеризации ОЭЦ с ТДИ (90 мол. %) в разных условиях нагревания: 80°C/4 ч (1); 80°C/4 ч + 100°C/4 ч (2); 80°C/4 ч + 100°C/4 ч + 120°C/4 ч (3).

## Некоторые характеристики полиизоциануратных полимеров при 20°C

Содержание ОЭЦ в композиции	<i>E</i> , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>E</i> , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>E</i> , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>E</i> , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	при конечной температуре отверждения*		Коэффициент упаковки <i>K</i>	<i>T<sub>q</sub></i> , °C (расчет)
									при конечной температуре отверждения*			
молярная доля $\alpha$	мас. %	120°C – 6 ч		150°C – 6 ч		180°C – 4 ч		200°C – 2 ч				
1.00	100	4.5	1.058	3.3	1.061					0.677	-59	
0.83	98	8.0	1.063	8.2	1.063	8.6	1.062	8.5	1.060	0.677	-57	
0.56	94	9.4	1.087	9.6	1.087	10.1	1.088	10.5	1.087	0.687	-53	
0.40	89	24.6	1.094	27.5	1.094	41	1.092	41	1.090	0.687	-48	
0.25	80	122	1.120	131	1.124	178	1.120	167	1.118	0.689	-38	
0.20	73	150	1.123	204	1.124	258	1.121	280	1.121	0.687	-33	
0.14	60	156	1.147	298	1.147	395	1.145	513	1.146	0.689	-23	
0.09	54	178	1.183	463	1.177	520	1.181	702	1.181	0.695	-3	

\* Образец проходил через все предыдущие температурные ступени нагрева.

уже достигается близкий к количественному выход гель-фракции. По данным, приведенным в таблице, плотность полимеров стабилизируется после выдерживания при 140°C, но модуль упругости с дальнейшим повышением температуры отверждения продолжает возрастать тем заметнее, чем выше содержание ТДИ в исходной смеси с ОЭЦ. Однако при 180 - 200°C в полимере, отверждаемом на воздухе, начинаются деструктивные процессы, сопровождающиеся потерей его массы. При этом с переходом к более эластичной зоне, образующейся при максимальном содержании полиуретанового компонента ОЭЦ, термостойкость настолько ухудшается, что происходит снижение модуля упругости, особенно заметное после выдержки при 200°C, потемнение полимера и снижение прозрачности. Следовательно, 180°C является верхним температурным пределом отверждения обсуждаемых полимеров.

В связи с возможностью протекания побочных реакций при получении градиентных полимеров по механизму циклотримеризации параллельно с исследованием кинетики анализировали проходящие при нагревании процессы также с применением ИК-спектроскопии. Во всех рассмотренных случаях одновременно с убыванием поглощения при 2280 см<sup>-1</sup>, наблюдалось появление полос при 760 и 1420 см<sup>-1</sup>, относимых к изоциануратным циклам [11, 17], и рост их интенсивности в ходе реакции, что соответствовало увеличению количества образующихся изоциануратных циклов в полимерах. Эти же полосы, но малой интенсивности возникали уже при выдерживании композиций с катализатором при комнатной температуре, что свидетельствует о медленном течении реакции циклотримеризации в этих условиях. При нагревании в интервале 80 - 150°C одновременно с интенсивной конверсией изоцианатных групп,

определенной по полосе 2280 см<sup>-1</sup>, происходило и заметное увеличение интенсивности полос поглощения изоциануратных циклов. Однако повышение температуры в интервале от 160°C и выше не вызывало заметного образования новых циклов. Следовательно, интервал температур 80 - 160°C следует считать оптимальным при проведении реакции циклотримеризации в блоке.

При всех многочисленных исследованных вариациях температур отверждения, соотношения ОЭЦ к ТДИ, концентрациях катализатора в полимерах отсутствовало поглощение димерных структур (1380 и 1780 см<sup>-1</sup>), линейной амидной структуры (1660 см<sup>-1</sup>), карбодиимидных (2115 - 2145 см<sup>-1</sup>) и мочевинных (1550 см<sup>-1</sup>) групп, образование которых возможно в присутствии влаги воздуха [11, 18]. Сохранялось поглощение уретановых групп в области 3300 см<sup>-1</sup> и отсутствовали полосы аллофанатных структур при 1280 и 1310 см<sup>-1</sup> [12, 17]. Следовательно, взаимодействия уретановых групп с изоцианатными не происходило.

Полученные результаты в целом показали, что отверждение в массе композиций ОЭЦ с ТДИ в присутствии комплекса ДМБА с эпоксидным олигомером по механизму селективной циклотримеризации можно вести в любом температурном интервале, целенаправленно изменения продолжительность процесса, но не форсируя его, учитывая экзотермичность, рост тепловыделения с увеличением объема заливки и низкую теплопроводность, что особенно характерно для олигомеров, содержащих уретановые группы.

Перейдем теперь к рассмотрению механических свойств монолитных образцов на основе описанных выше сетчатых полимеров.

В результате исследований были получены образцы, в которых модуль упругости менялся от 4.5 МПа (что характерно для резин) до 2 ГПа (что

характерно для пластмасс). При этом такое изменение проходило плавно в пределах одного и того же материала без всяких границ раздела и промежуточных слоев; естественно, что изменение свойств осуществлялось вследствие плавного изменения химического строения полимера в заданном направлении образца. Зависимость свойств от состава хорошо видна из таблицы. С увеличением содержания ТДИ в исходной реакционной смеси модуль упругости и плотность закономерно возрастают. На рис. 11 в качестве примера показана зависимость модуля упругости материала от состава (или от длины образца  $l$ , поскольку состав плавно изменялся по длине образца). Для данного образца конечная температура нагревания составляла 180°C, длительность процесса формирования при данной конечной температуре равнялась 4 ч. Хорошо видно, что модуль упругости меняется линейно по длине образца и таким образом осуществляется плавный переход от резины к пластмассе без всяких границ раздела, как это было отмечено выше.

Для анализа характера механического поведения полученных материалов определяли кривые релаксации напряжения для образцов, вырезанных из исходного образца в различных точках градиента (как было отмечено выше, химический состав материала в этих точках различен; рис. 12).

На рис. 12 для сравнения приведена также кривая релаксации напряжения для эпоксидной смолы ЭД-20, отверженной ангидридом полисебациновой кислоты (27.3%), в присутствии азелаиновой кислоты (13.8%), для которой температура стеклования находится вблизи комнатной температуры. Этот образец проявляет ярко выраженное вязкоупругое поведение. Для сравнения механического поведения всех исследованных образцов кривые релаксации напряжения строили в координатах относительное напряжение – время; относительное напряжение вычислялось как  $\sigma_i/\sigma_0$ , где  $\sigma_i$  – текущее релаксирующее напряжение,  $\sigma_0$  – начальное напряжение, которое развивается в момент задания деформации.

Из рис. 12 видно, что в то время как относительное напряжение для вязкоупругого образца быстро релаксирует практически до нуля, для полученных нами сетчатых полимеров наблюдается более медленный спад напряжения, характерный для полимерных стекол, с последующим переходом к очень малой скорости релаксации напряжения.

При этом начальный модуль  $E = \sigma_0/\varepsilon_0$  для ряда полученных нами образцов совпадает с начальным модулем упругости отверженной эпоксидной смолы, находящейся при комнатной температуре в переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Важно также, что состав данных сетчатых полимеров практически

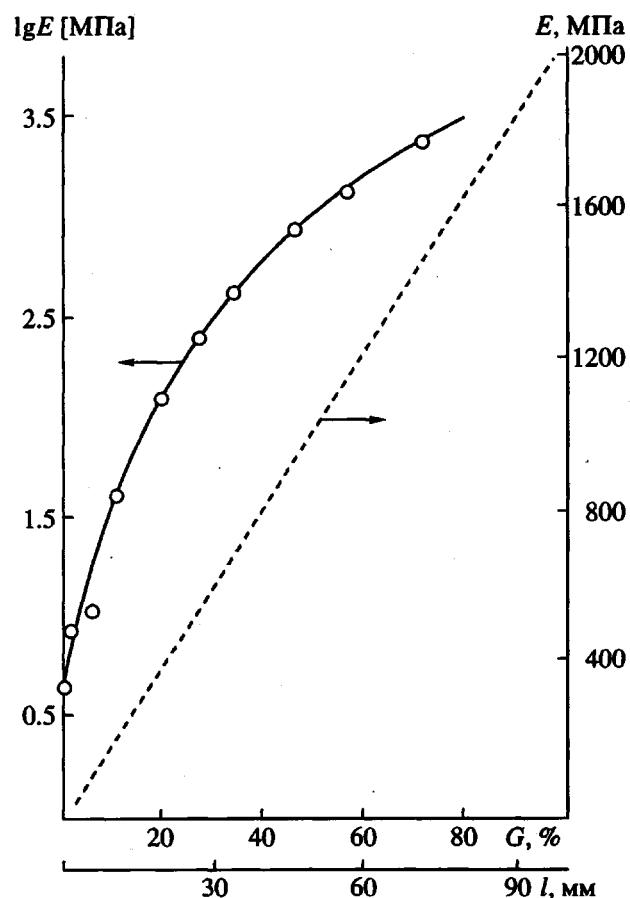


Рис. 11. Зависимость модуля упругости  $E$  от содержания ТДИ  $G$  в его смеси с ОЭЦ (или от длины образца  $l$ ).

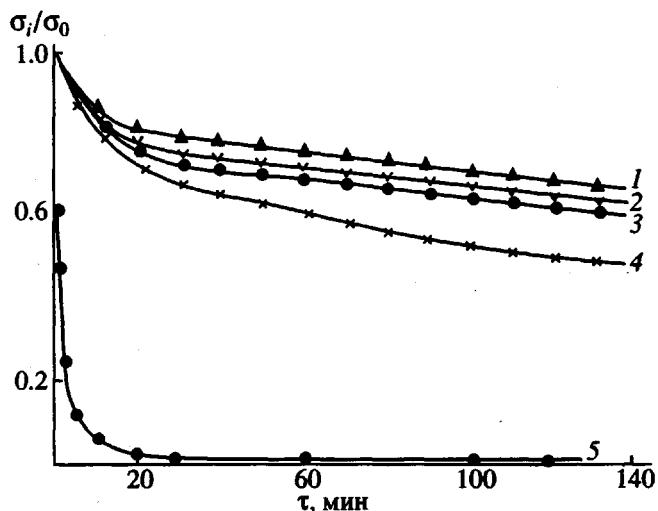


Рис. 12. Кривые релаксации напряжения для сетчатых полизициануратов, полученных из ОЭЦ и ТДИ при содержании последнего 6 (1), 46 (2), 27% (3); для эпоксидного олигомера ЭД-20, отверженного метилтетрагидрофталевым ангидридом (4); для эпоксидного вязкоупругого полимера (состав указан в тексте) (5).

не влияет на кривую релаксации относительных напряжений. Такая же картина наблюдается и при анализе релаксационного поведения полимерных стекол различного химического строения. Например, как видно из рис. 12, кривая релаксации относительных напряжений для отверженного эпоксидно-ангидридного компаунда укладывается на одну и ту же зависимость, характерную для полученных нами сетчатых систем.

Таким образом, несмотря на то, что определенная часть материала в пределах одного и того же образца обладает величинами модуля, характерными для переходной зоны, механическое поведение является упругим, как у стекол, а не вязкоупругим, характерным для всех полимеров в переходной области.

Одним из наиболее важных параметров, определяющих характер механического поведения полимеров (упругое или вязкоупругое) является тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  [12]. Как известно, для упругих материалов  $\tan \delta$  очень мал, а при вязкоупругом поведении, особенно в зоне перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное, резко возрастает. Проведенный динамический механический анализ показал, что  $\tan \delta$  для полученных нами сеток действительно является очень малым, несмотря на значения модуля накопления  $E'$ , характерного для переходной зоны. По этому признаку полученные в данной работе материалы в принципе отличаются от известных.

Необходимо также отметить, что при формировании механических свойств полученных нами сетчатых систем очень важен процесс микрофазового расслоения, который возникает в результате совершенно различной химической природы узлов сетки и гибких, коротких цепей, связывающих эти узлы. Этот процесс детально изучен в работе [19].

В таблице помимо модуля упругости приведены также такие характеристики, как температура стеклования  $T_g$ , определенная расчетным путем, плотность и коэффициент молекулярной упаковки  $K$ .  $T_g$  рассчитана по уравнению [2]

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_1 + \left( \sum_i K_i \right)_y}, \quad (7)$$

где  $\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента сетки;  $a_i$  и  $b_i$  – инкременты, характеризующие соответственно энергию слабого и сильного межмолекулярного взаимодействия для линейных межузловых фрагментов;

$K_i$  – инкременты, характеризующие энергию химических связей в узлах сетки.

Поскольку в нашем случае линейные фрагменты построены из цепей различной химической природы, уравнение (7) трансформируется в соотношение (8)

$$\begin{aligned} T_g = & \{ 1.5 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 \alpha + 1.5 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_2 (1 - \alpha) + \\ & + \left( \sum_i \Delta V_i \right)_y \} / \{ 1.5 \left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_1 \alpha + \\ & + 1.5 \left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_2 (1 - \alpha) + \left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_y \} \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $\alpha$  – доля каучукового компонента реакционной смеси; индексы “1” и “2” относятся соответственно к каучуковому компоненту и ТДИ.

Из таблицы видно, что расчетная  $T_g$  закономерно возрастает с увеличением доли ТДИ. То же относится и к плотности, измеренной экспериментально.

Был также рассчитан коэффициент молекулярной упаковки  $K$  по уравнению

$$K = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M / \rho}, \quad (9)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $M$  – ММ повторяющегося фрагмента сетки,  $\rho$  – плотность. Для нашей двухкомпонентной системы уравнение (9) трансформируется в соотношение (10)

$$K = \frac{\left[ \alpha \left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha) \left( \sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] N_A \rho}{\alpha M_1 + (1 - \alpha) M_2} \quad (10)$$

Здесь  $\sum_i \Delta V_i = (\sum_i \Delta V_i)_1 + 2 \left( \frac{1}{3} \sum_i \Delta V_i \right)_y$ ,  $M_1$  и  $M_2$  – ММ соответственно каучукового фрагмента и остатка ТДИ; остальные обозначения те же, что в соотношении (8).

Из таблицы видно, что коэффициент молекулярной упаковки слабо увеличивается с ростом содержания ТДИ и в конце концов принимает значения, характерные для частосетчатых полимеров в стеклообразном состоянии [20].

Таким образом, в настоящей работе показана возможность получения прозрачных градиентных материалов, у которых модуль упругости меняется в пределах одного и того же образца. Что касается интервала изменения модуля упругости, то он регулируется составом сетчатого полимера

и может быть как весьма узким, так и чрезвычайно широким (от 4.5 МПа до 2 ГПа). Это позволило осуществить плавный переход от резины к пластмассе, от мягкой резины к жесткой, от "мягкого" стекла к твердому. В свою очередь на основе проведенного заранее молекулярного дизайна и компьютерного синтеза можно осуществить получение сложных полимерных изделий с различающимися свойствами в пределах одного изделия без традиционных способов крепления одного материала к другому. При этом возможны и новые инженерные решения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. С. 248.
2. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. С. 295.
3. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матвеева Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2542.
4. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 248.
5. Аскадский А.А. // Тр. МИСИ им. В.В. Куйбышева. М.: МИСИ, 1987. С. 22.
6. 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.
7. Аскадский А.А., Суров Г.В., Панкратов В.Г., Френкель Ц.М., Макарова Л.И., Жданов А.А., Бла-годатских И.В., Пастухов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1528.
8. Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
9. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия. 1973. С. 304.
10. Аскадский А.А., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Шворак А.Е., Голенева Л.М., Бычко Л.А. Положительное решение по заявке № 5054649/05 (034193) от 18.02.1993 г.
11. Merten R., Braun D., Laurer G. // Kunststoffe. 1965. B. 55. № 4. S. 249.
12. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Kovriga B.B. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. С. 330.
13. Саундерс Дж. Х., Фриши К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия. 1968. С. 470.
14. 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.
15. 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.
16. Петров Г.Н., Раппопорт Л.Я., Коган Ф.С. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 11. С. 828.
17. Конусов Л.И., Жарков В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. Т. 5. № 1. С. 125.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 590.
19. Askadskii A.A., Shvorak A.E., Frenkel Ts.M., Babitschiner T.M., Bychko C.A., Kovriga O.V., Pankratov V.A. // J. Appl. Polym. Sci. (in press).
20. Oleinik E.F. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 380. P. 49.

### Variable-Modulus Gradient Polymeric Materials

A. A. Askadskii, L. M. Goleneva, and K. A. Bychko

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

**Abstract** – Cross-linked polymeric materials based on an oligomeric polyether elastomer and an aromatic diisocyanate were obtained in which the modulus of elasticity gradually varies within a sample in a given direction in the range from 4.5 MPa to 2 GPa. The materials exhibit no intermediate layers or interfaces. Thus, a gradual transition from rubber to plastic is realized. Moreover, a principal problem is solved: despite the fact that the above range of elastic moduli extends beyond the interval typical of the transition region between glassy and rubberlike state, the new materials exhibit elastic properties (like those of glass or rubber) rather than viscoelastic behavior (like all polymers in the transition zone). The kinetics of formation of such cross-linked structures was studied in detail, optimum synthetic conditions were established, and mechanical and relaxation properties were measured.