

УДК 541.64:539.2

СТАРЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2002 г. Л. М. Голенева*, Е. С. Алмаева*, И. Д. Симонов-Емельянов**,
А. А. Аскадский*, К. А. Бычко*

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86*

Поступила в редакцию 15.03.2001 г.
Принята в печать 17.07.2001 г.

Исследовано поведение композиционных материалов, содержащих в качестве связующего сетчатые полизициануратные полимеры с произвольно регулируемой химической структурой, при воздействии повышенной температуры, света и в искусственных климатических условиях. Показано, что структура полимера, определяемая соотношением реагирующих компонентов в исходной композиции, влияет на стойкость к примененным воздействиям. Так, увеличение содержания эластичной составляющей приводит к возрастанию скорости старения, причем наибольшее воздействие на исследованные полимерные материалы оказывает климатическое старение. Описана зависимость свойств градиентных полимерных материалов от параметров их структуры с точки зрения квазиисполненных структур. Результаты расчетов подтверждают предположение о влиянии старения на структуру полимерных композиционных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

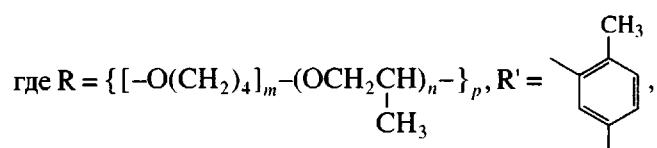
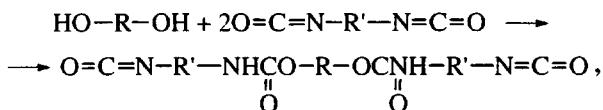
В работах [1, 2] исследованы сетчатые полимеры полизиоциануратной структуры, синтезируемые из олигомерного полиэфирного каучука с концевыми гидроксильными группами и ароматического диизоцианата по механизму реакции полициклотримеризации. Их отличительной особенностью является возможность произвольного, плавного или дискретного изменения модуля упругости E в пределах одного образца от резины к стеклу, т.е. от 3–4 до 2×10^3 МПа, при сохранении упругого поведения при любых значениях E .

С точки зрения практического использования, для получения конструкционных деталей, обладающих в разных зонах различной жесткостью, несомненный интерес представляет изучение влияния процессов старения на свойства и структуру указанных полимерных материалов.

Исследуемые в настоящей работе сетчатые полизициануратные полимеры были получены

E-mail: andrey@ineos.ac.ru (Аскадский Андрей Александрович).

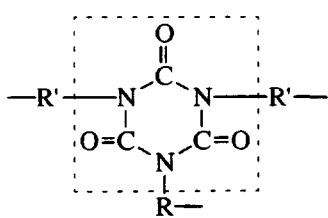
в две стадии. На первой стадии по реакции урета-нообразования присоединением ароматического дизоцианата к олигомерному полиэфирдиолу синтезировали олигомерный дизоцианат (оли-гоэфирдизоцианат – **ОЭЦ**)



$$m = 19.7, n = 1.7, p = 1.2.$$

В результате последующей полициклотримеризации ОЭЦ с избыточным и меняющимся по отношению к ОЭЦ количеством дизоцианата в присутствии комплексного аминного катализатора

тора получали сетчатые полимеры, в которых узлами сшивки служили изоциануратные циклы



Здесь R – остаток ОЭЦ, R' – углеводородный фрагмент диизоцианата.

С увеличением избытка диизоцианата по отношению к ОЭЦ возрастает доля жестких структур в сетчатом полимере. Таким образом, изменяя соотношение гибких и жестких структур, можно регулировать в широких пределах механические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали полимерные композиционные материалы (ПКМ), перерабатываемые в изделия методом горячего прессования [2]. Исходными компонентами служили 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и олигомерный каучук марки ПФ-ОП-15 с концевыми гидроксильными группами, представляющий собой сополимер ТГФ с окисью пропилена. В качестве носителя использовали синтетический войлок из ПЭТФ-волокна (синтепон). Синтез таких ПКМ и получение из них пресс-изделий описаны в работах [1, 2].

В целях изучения влияния химической структуры полизоциануратных полимеров на устойчивость полимеров к старению получили ПКМ с объемным соотношением ТДИ : ОЭЦ = 3.5; 18.4; 31.0; 47.5; 57.5 %.

Ускоренные испытания полизоциануратных ПКМ на стойкость к старению проводили при совместном действии температуры и влажности в специально приспособленной для таких целей испытательной камере с термостатом.

При ускоренном испытании ПКМ на климатическое старение образцы подвергали испытанию циклами, последовательно имитирующими воздействие положительной температуры и влажности воздуха, отрицательной температуры, перепадов температуры за один год, за несколько лет или за всю продолжительность хранения, с одновременным анализом изменения свойств материала образца при указанных воздействиях по одному или нескольким показателям.

Ускоренные испытания на стабильность свойств образцов в ненагруженном состоянии в условиях,

имитирующих воздействие на них климатических факторов в течение года хранения в натурных условиях средней полосы климатической зоны проводили по следующей программе.

1. Воздействие отрицательной температуры $-60 \pm 2^\circ\text{C}$. Относительная влажность не нормировалась, продолжительность 1 сутки.

2. Воздействие положительной температуры $+70 \pm 2^\circ\text{C}$. Относительная влажность не нормировалась, продолжительность 17 суток.

3. Воздействие инея с последующим его оттаиванием и росы в течение пяти циклов. Каждый из циклов имел следующие параметры. Иней: температура $-30 \pm 2^\circ\text{C}$, относительная влажность не нормировалась, продолжительность воздействия 1 ч; затем – оттаивание. Общая продолжительность не менее 2 ч. После криокамеры образцы помещали в камеру тепла и влаги. Роса: температура $+30 \pm 2^\circ\text{C}$, относительная влажность $95 \pm 3\%$, продолжительность воздействия 1 ч.

4. Воздействие влажности: температура $+30 \pm 2^\circ\text{C}$, относительная влажность $95 \pm 3\%$, продолжительность 5 суток.

Общая продолжительность условного года 23 суток.

Испытание образцов ПКМ на старение при воздействии света проводили в световой камере "Ксенотест", снабженной ксеноновыми излучателями, обеспечивающими световой поток с поверхностью плотностью энергии интегрального излучения $1000 \text{ Вт}/\text{м}^2$. При этом плотность потока энергии УФ-излучения в области длины волн короче 400 нм должна быть не менее $68 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Световая камера также снабжена барабаном, вращающимся вокруг источника светового излучения с частотой не более 6 об/мин.

Процессы старения ПКМ прослеживали по изменению их механических свойств: модуля упругости при сжатии $E_{\text{сж}}$, твердости по Бринелю H_B , удельной ударной вязкости $a_{\text{уд}}$, пределу прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, а также по влиянию на релаксацию напряжения. Испытания механических свойств проводили по известным методикам [3]. Кривые релаксации напряжения снимали на приборе Дубова-Регеля (скорость нагружения $1.87 \times 10^{-1} \text{ мм}/\text{мин}$ для жестких и $7.5 \times 10^{-1} \text{ мм}/\text{мин}$ для мягких образцов; время нагружения 30–40 с; заданная деформация составила 1% для жестких образцов и 3% для мягких). По данным релаксации напряжения с помощью ЭВМ-программы, использующей новые ядра релаксации, описанные в работе [4], получили следующие величины: n – по-

Таблица 1. Физико-механические свойства ПКМ до старения

Образец, №	ТДИ		E_{ck} , МПа	H_B , МПа	σ_{izg} , МПа	a_{yd} , кДж/м ²
	об. %	мас. %				
1	3.5	3.8	94	85	2.0	Не разрушается
2	18.4	20.0	130	103	9.1	То же
3	31.0	33.3	246	242	18.1	30.9
4	47.5	50.0	824	855	28.5	5.9
5	57.5	60.0	1290	1014	59.2	4.2

рядок реакции; σ_0 , E_0 – начальное напряжение и модуль упругости, возникающие в момент окончания “мгновенного” задания деформации; σ_∞ , E_∞ – равновесное напряжение и модуль упругости соответст-

Таблица 2. Изменения физико-механических свойств ПКМ после различных видов воздействия*

Образец, №	ΔE_{ck} , %	ΔH_B , %	$\Delta \sigma_{izg}$, %	Δa_{yd} , %
1	91	103	130	Не разрушается
	92	109	51	
	81	81	98	
2	79	87	150	Не разрушается
	110	90	112	
	77	79	126	
3	98	102	89	68
	98	86	78	65
	107	99	94	88
4	118	110	152	176
	106	105	168	117
	66	78	140	166
5	79	104	66	106
	82	94	90	113
	62	64	66	163

* Здесь и в табл. 4, 6: первое значение – изменение параметра после светового старения (500 ч); второе – после термического старения (110°C, 2 месяца); третье – после климатического старения (3 усл. года).

венно. Конечное изменение параметров исследуемых механических свойств в процессе старения оценивали по величине относительного изменения измеряемого параметра Δ_i , %.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре с фурье-преобразователем на таблетках с КВг. При сравнении ИК-спектров исследуемых образцов полимеров до и после светового старения в качестве внутреннего стандарта использовали полосы поглощения при 2865 и 2920 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей СН в группах CH₂ и CH₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние различных видов воздействия на свойства полимерных композиционных материалов на основе ПФ-ОП-15 и ТДИ на волокнистом носителе (синтепон ПЭТФ), которые имеют следующие модули упругости: $E_1 = 94$; $E_2 = 130$; $E_3 = 246$; $E_4 = 824$; $E_5 = 1290$ МПа (индекс указывает номер образца в табл. 1, 2, 4).

Как видно из результатов испытаний образцов до и после старения, приведенных в табл. 1 и 2, использованные в работе виды старения неоднозначно влияют на их физико-механические свойства. И световое, и термическое, и климатическое воздействия в большинстве случаев привели к ухудшению изученных свойств, особенно заметное по величине модуля упругости. Наименьшую устойчивость к старению проявили образцы 5, за исключением величины a_{yd} , которая осталась практически неизменной. Лишь у образца 4 показатели свойств практически не изменились или даже улучшились, исключая величину модуля упругости и твердости, которые заметно снизились после климатического старения.

Характер возможных изменений химической структуры исследуемых ПКМ, вследствие свето-

вого старения в течение 500 ч, были исследованы методом ИК-спектроскопии. В соответствии с полученными результатами, представленными в табл. 3 для образцов двух составов, можно считать, что в случае образца 1 световое воздействие не оказывает существенного влияния на химическую структуру полимера. Это особенно заметно по постоянству полос поглощения уретановой группы. Незначительно уменьшилась интенсивность поглощения изоциануратных циклов. Практически постоянными остались полосы поглощения 1600, 1230, 1110, 2860 и 2930 см⁻¹. Анализ изменения интенсивности характеристических полос проводили относительно стандартных полос 2860 и 2930 см⁻¹. ИК-спектр образца 5 характеризуется наличием интенсивных полос поглощения изоциануратных циклов (1408 и 760 см⁻¹), полосы 1600 см⁻¹, алифатических групп (2860 и 2930 см⁻¹), эфирного кислорода (1110 см⁻¹) и менее интенсивных полос поглощения уретановых групп (в области 3300 см⁻¹). Как видно из табл. 3, в этом образце произошло наиболее заметное изменение ИК-спектра. Уменьшение интенсивности поглощения при 1730 и 1408 см⁻¹ можно интерпретировать как результат уменьшения содержания изоциануратных циклов, на основании чего можно сделать предварительный вывод о том, что в первую очередь разрушаются объемистые макроузлы, состоящие из изоциануратных циклов.

Суммируя эти результаты с данными по общему отрицательному влиянию на физико-механические свойства всех исследованных в работе способов воздействия на ПКМ, можно сделать заключение, что содержание изоциануратных циклов и соответственно объем узла сильно влияет на стойкость полимеров к старению. При старении происходит в основном уменьшение объема узла и как следствие – ухудшение свойств.

Кривые релаксации напряжения, снятые для оценки вязко-упругого поведения полимеров, представлены на рис. 1. По кривым релаксации относительного напряжения ($\sigma/\sigma_0 = f(t)$) можно оценить упругость полимерных материалов. Под упругостью будем подразумевать долю неотрелаксированного напряжения за определенное время.

Для исходного образца 5 после светового и термического старения при 110°C упругость составила 56%, а после климатического она упала до 49%. Для исходного образца 4 после светового старения величина упругости составила 50%, после термического старения она упала до 48%, а после климатического старения упругость оказа-

Таблица 3. Относительное изменение интенсивности поглощения некоторых полос ИК-спектра в процессе светового старения в течение 500 ч

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Значение $\Delta I, \%$	
	образец 1	образец 5
760	86	99
1110	96	98
1230	99	124
1408	89	81
1538	103	113
1600	105	116
1730	94	80
2860	100	100
2930	98	98
3300	105	148

лась равной 45%. Во всех случаях характер релаксации напряжения после воздействий не изменился, т.е. сохранилось исходное поведение образцов. Иными словами, полученные данные свидетельствуют лишь о незначительных изменениях в релаксационном поведении, вызванных старением.

Таким образом, можно сделать вывод, что на упругие свойства данных материалов больше всего влияют условия климатического старения, т.е. влажность, отрицательная температура и переходы через точки росы и инея.

Результаты расчетов по кривым релаксации с помощью ЭВМ представлены в табл. 4.

В настоящей работе предпринята попытка описать структуру полученных полимеров с точки зрения квазинаполненных материалов, где в качестве наполнителя выступают объемистые ассоциаты жестких изоциануратных узлов.

Для расчета параметров структуры композиционного материала надо знать объем узла, который можно определить по формуле для частых сеток [3]

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

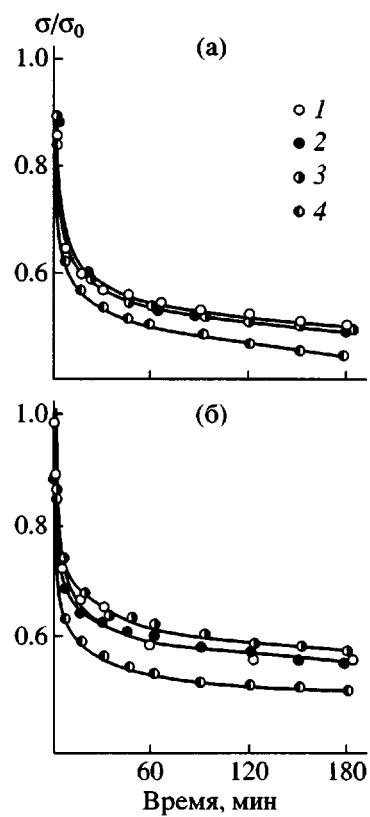


Рис. 1. Релаксация напряжения образцов 4 (а) и 5 (б): 1 – исходный образец; 2 – образец после светового старения 500 ч; 3 – образец после термического старения при 110°C 2 месяца; 4 – образец после климатического старения 3 усл. года.

Здесь M_c – средняя ММ линейного фрагмента между соседними узлами; m – усредненное число повторяющихся звеньев между соседними узлами; величина β равна отношению ван-дер-ваальсового объема узла к ван-дер-ваальсовому объему

му повторяющегося звена в межузловом фрагменте

$$\beta = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{y_3}}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{лин}}}, \quad (2)$$

где $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{лин}}$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного фрагмента; $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{y_3}$ – ван-дер-ваальсов объем узла.

Зная ван-дер-ваальсов объем одного изоциануратного цикла $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{цик}}$, можно рассчитать число изоциануратных циклов n , приходящихся на один узел

$$n = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{y_3} / \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{цик}} \quad (3)$$

Диаметр узла, учитывая его коэффициент молекулярной упаковки, рассчитывали по уравнению

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{y_3} k_g}{\pi}} \quad (4)$$

Таблица 4. Релаксационные характеристики образцов 4 и 5 до и после старения

Образец, №	Условия обработки	σ_0 , МПа	E_0 , МПа	ε , %	σ_∞ , МПа	E_∞ , МПа	n
4	Исходный	19.6	650	3.024	9.6	316	6.0
	После старения	23.3	760	3.074	11.3	368	6.0
		29.3	955	3.074	14.0	458	6.0
		31.9	1074	2.976	14.2	476	6.0
5	Исходный	34.2	1095	3.125	17.7	567	2.3
	После старения	24.3	805	3.024	13.9	460	4.3
		27.0	910	2.976	13.4	450	6.0
		22.6	735	3.074	11.8	385	6.0

Таблица 5. Исходные параметры структуры ПКМ с переменным модулем упругости

ТДИ, мас. ч.	E_{∞} , МПа	β	n	$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{yz}, \text{ \AA}^3$	$d_{yz}, \text{ \AA}$	Φ_{yz}	$\Phi_{лин}$	$\Phi_{св}$	$a, \text{ \AA}$
						об. %			
12	5.0	0.5	0.1	34	4.6	1.4	66.7	31.9	12.4
25	15	60	11	3788	22.0	48.2	19.9	31.9	3.4
50	100	482	100	35183	46.2	65.2	2.90	31.9	2.0
100	317	1603	332	117017	69.0	67.2	0.90	31.9	2.2
150	568	2893	600	211222	84.0	67.6	0.50	31.9	2.6

Таблица 6. Изменение параметров структуры ПКМ в результате старения

Образец, №	Условия обработки	E_{∞} , МПа	β	n	$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{yz} \times 10^{-5}, \text{ \AA}^3$	$d_{yz}, \text{ \AA}$	Φ_{yz}	$\Phi_{лин}$	$\Phi_{св}$	$a, \text{ \AA}$
							об. %			
5	Исходный	568	2893	600	2.11	84.0	67.6	0.50	31.9	2.6
	После старения	460	2344	486	1.71	78.3	67.5	0.62	31.9	2.4
		450	2292	475	1.67	77.7	67.5	0.63	31.9	2.4
		385	1957	406	1.43	73.7	67.4	0.74	31.9	2.3
4	Исходный	317	1603	332	1.17	69.0	67.2	0.90	31.9	2.2
	После старения	368	1869	388	1.36	72.6	67.3	0.77	31.9	2.3
		45	2330	483	1.70	78.2	67.5	0.62	31.9	2.4
		476	2426	503	1.77	79.2	67.5	0.60	31.9	2.5

Собственный объем узла и свободный объем в узле находили следующим образом:

$$V_{yz\text{ собств}} = N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{yz} \quad (5)$$

$$V_{yz\text{ св}} = N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{yz} (1/k_g - 1) \quad (6)$$

По аналогичным формулам определяли собственный и свободный объем линейной части.

Общий объем полимера представляет собой сумму собственного и свободного объема линейной части и узла:

$$V_{общ} = V_{лин\text{ собств}} + V_{лин\text{ св}} + V_{уз\text{ собств}} + V_{уз\text{ св}} \quad (7)$$

Далее можно рассчитать соотношение объемов узлов Φ_{yz} , линейных фрагментов $\Phi_{лин}$ и свободного

объема $\Phi_{св}$ в полимере. Определяли также расстояние между узлами a . Данные расчетов приведены в табл. 5 и 6. Из табл. 5 следует, что квазиравновесный модуль упругости закономерно возрастает с увеличением концентрации ТДИ. Это объяснимо, поскольку сам ТДИ в процессе полициклотримеризации дает жесткую сетку с очень короткими цепями между узлами. Число изоциануратных циклов в узле так же резко увеличивается, как и величина β . Естественно, что также возрастает ван-дер-ваальсов объем узла и его диаметр. Доля объема, занятого узлами сначала быстро возрастает с увеличением концентрации ТДИ, а затем при большой концентрации остается практически постоянной. Напротив, объемная доля линейных фрагментов закономерно убывает, а доля свободного объема остается постоянной.

Что касается среднестатистического расстояния между узлами a , то с повышением концентрации ТДИ это расстояние резко убывает, а при большой концентрации – даже несколько возрастает.

Анализируя изменение параметров структуры ПКМ в результате старения (табл. 6), можно видеть, что для образца 5 квазиравновесный модуль упругости существенно понижается, причем наибольшее влияние на это изменение оказывает климатическое старение. Напротив, для образца 4 квазиравновесный модуль упругости в результате старения возрастает, наиболее интенсивно – при климатическом старении. Объяснить это можно тем, что образец 5, как содержащий большое количество функциональных групп, входящих в изоциануратные циклы, сильнее подвержен любому виду старения за счет разрушения этих групп и разрыва циклов.

Образец 4 с меньшим числом функциональных групп при старении может подвергаться фи-

зническому структурированию, как это имеет место для многих других полимеров.

В результате ван-дер-ваальсов объем узла для образца 5 при старении снижается, а для образца 4 – возрастает. Аналогичным образом изменяются все остальные физические параметры системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 829.
2. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Константинов К.В., Бычко К.А., Казанцева В.В. // Пласт. массы. 1999. № 4. С. 27.
3. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. С.196.
4. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. С. 32.

Aging of Gradient-Modulus Composites Based on Polyisocyanurate Polymers

L. M. Goleneva*, E. S. Almaeva*, I. D. Simonov-Emel'yanov,
A. A. Askadskii*, and K. A. Bychko***

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract—The behavior of composite materials based on a crosslinked poly(isocyanurate) matrix with an arbitrarily controlled structure was studied under the conditions of elevated temperature, illumination, and artificial weathering. It was shown that the polymer structure as determined by the ratio of reactants in the initial composition influences the resistance materials of the composite to the action of the aforementioned factors. Specifically, the rate of aging increases with the content of an elastic component, with artificial weathering exerting the greatest effect on the studied polymeric materials. The structure–property relationship of gradient-modulus polymeric materials was described in terms of quasireinforced structures. The calculation results confirm the suggestion that the aging process affects the structure of polymer composites.