

УДК 541.64:542.954:547.49

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ РАЗНОМОДУЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ И 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

© 2002 г. А. А. Аскадский, К. В. Константинов, Л. М. Голенева, К. А. Бычко

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

Поступила в редакцию 13.06.2001 г.
Принята в печать 06.09.2001 г.

Синтезированы сетчатые полиизоциануратные системы на основе олигомеров полипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата и исследованы закономерности изменения свойств полимеров от длины межузловых фрагментов и размера узлов сетки. Показана возможность получения сетчатых полимерных материалов с произвольно регулируемой химической структурой и, как следствие, широким диапазоном изменения модуля упругости. На основе данных о релаксационном поведении полученных полимеров произведен расчет параметров структуры сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее были синтезированы градиентные полимерные материалы на основе сополимера пропиленоксида и ТГФ и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) [1–4]. Под градиентными полимерными материалами подразумеваются такие, в которых модуль упругости и все другие физические характеристики плавно изменяются в пределах одного образца, не содержащего никаких границ раздела, слоев и т.д. К градиентным материалам предъявляются следующие требования.

1. Механическое поведение материала во всех точках градиента должно быть упругим, а не вязкоупругим. Известно, что все полимерные стекла обладают примерно одинаковым модулем упругости, который практически не зависит от химического строения полимера. Величина модуля упругости полимерных стекол составляет 2000–3000 МПа. В высокоэластическом состоянии модуль упругости зависит от химического строения полимерной сетки, и его величина на несколько порядков ниже, чем в стеклах. В переходной зоне между стеклообразным и высокоэластическим состоянием модуль упругости меняется на несколько десятичных порядков. Если от градиент-

ного материала требуется, чтобы в нем осуществился переход от пластмассы к резине, то модуль упругости должен плавно изменять свои значения от высоких до очень низких, т.е. они должны быть такими же, как в переходной зоне. Однако хорошо известно, что в переходной зоне из стеклообразного в высокоэластическое состояние полимеры наиболее ярко проявляют вязкоупругое механическое поведение. В этом и заключается трудность получения градиентных материалов, обладающих упругим, а не вязкоупругим поведением даже в тех областях материала, где модули упругости принимают значения, характерные для переходной зоны.

Если просто осуществить смешение стеклообразного полимера с эластомером в плавно меняющихся пропорциях, то данное требование не будет выполнено, поскольку модуль упругости (например, по длине стержня) будет изменяться таким образом, как это схематически показано на рис. 1 (кривая 1). Пока температура стеклования, зависящая от состава смеси, не достигнет комнатной температуры, модуль упругости остается высоким, характерным для стеклообразного состояния. Как только температура стеклования смеси достигает комнатной, модуль упругости резко падает, и далее при температуре стеклования ниже комнатной модуль упругости принимает неболь-

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

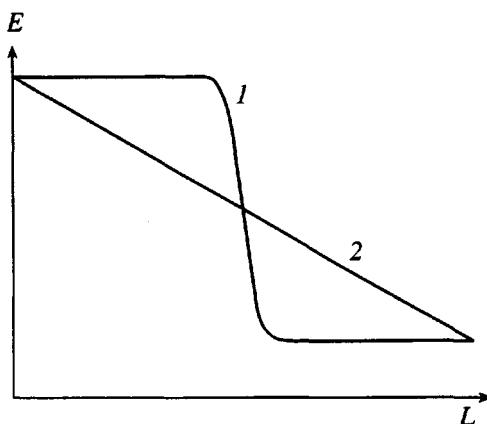


Рис. 1. Изменение модуля упругости по длине обычного (1) и полизициануратного (2) градиентного полимерного образца.

шие значения, характерные для резин, и слабо меняется по длине стержня. Цель настоящей работы – получение таких градиентных материалов, для которых модуль упругости плавно меняется от одного конца стержня к другому (рис. 1, кривая 2), при этом механическое поведение материалов должно быть упругим, а не вязкоупругим.

2. Температурный интервал, в котором сохраняется градиент свойств, должен быть широким. Дело в том, что если мы имеем дело с обычным полимером, находящимся в переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое, понижение температуры на 5–10 градусов приводит к застекловыванию материала, т.е. к резкому увеличению его модуля, а такой же нагрев резко снижает модуль упругости вследствие перехода материала в высокоэластическое состояние.

Материалы, удовлетворяющие упомянутым двум требованиям, могут быть получены путем синтеза полимерных сеток, содержащих объемистые узлы сшивки, соединенные короткими и гибкими полимерными цепочками. Регулированием соотношения этих структурных фрагментов достигается изменение модуля упругости [1].

В предлагаемой работе получены такие полимеры, где в качестве узлов сетки использовались изоциануратные циклы с примыкающими к ним развязками, а роль промежуточных цепочек – молекулы полипропиленгликоля низкой ММ. Широкий диапазон механических свойств достигался

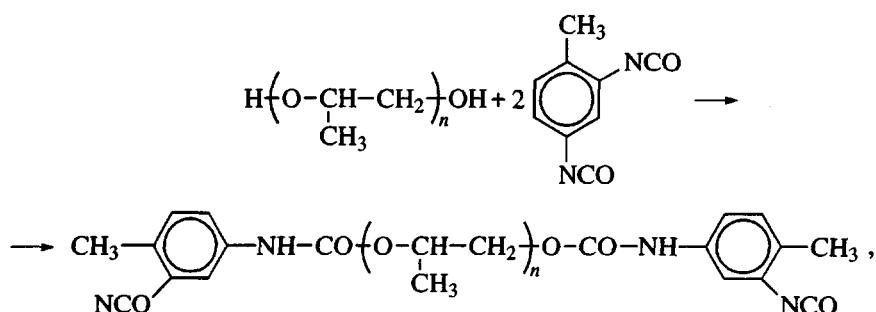
как за счет разной длины межузловых фрагментов, так и путем увеличения размера узлов сетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных продуктов для синтеза градиентных полизициануратных материалов использовали ряд олигомеров полипропиленгликоля с $M = 200, 1025, 1200$ и 2025 ($n_D^{30} = 1.4413, 1.4457, 1.4473, 1.4481$ соответственно) и ТДИ.

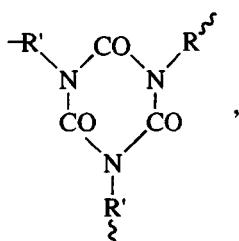
Разномодульные полизициануратные материалы получали в две стадии. На первой по реакции уретанообразования присоединением ТДИ к концевым гидроксильным группам полипропиленгликоля синтезировали олигомерный дизоцианат (олигоэфирдиизоцианат – ОЭЦ). В данной работе олигоэфирдиизоцианаты в зависимости от ММ используемого полипропиленгликоля обозначаются как ОЭЦ-200, ОЭЦ-1025, ОЭЦ-1200 и ОЭЦ-2025. Олигоэфирдиизоцианаты получали постепенным добавлением 2 молей ТДИ к 1 молю полипропиленгликоля, предварительно высушенного в вакууме ($120^\circ\text{C}, 1.3 \text{ кПа}, 2 \text{ ч}$), с перемешиванием и продувкой аргоном при 80°C . Процесс вели до полного израсходования гидроксильных групп полипропиленгликоля и *пара*-изоцианатных групп ТДИ, контролируя ход реакции методом рефрактометрии по динамике изменения показателя преломления реакционной смеси. Реакция полностью протекает в течение 3.5–4 ч и завершается тем быстрее, чем меньше ММ исходного полипропиленгликоля.

Селективность реакции проверяли методом ИК-спектроскопии, контролируя изменение интенсивности полосы поглощения изоцианатной группы 2280 см^{-1} , а также исчезновение полосы поглощения гидроксильных групп в области 3500 – 3600 см^{-1} . Образование в результате реакции уретановых групп идентифицировали по одновременному появлению широкой полосы поглощения в области 3300 – 3400 см^{-1} . В обычных условиях ОЭЦ представляет собой вязкую жидкость, изменяющую свою окраску от бесцветной до светло-желтой с ростом ММ применяемого полипропиленгликоля. Первая стадия процесса завершается образованием олигомера с концевыми группами NCO.



где $n = 3, 17, 20$ и 35 .

Для синтеза сетчатых полимеров с широким и регулируемым диапазоном свойств методом поликлопримеризации, на второй стадии процесса полученные олигоэфирдиизоцианаты смешивали с переменным количеством ТДИ (от 0 до 15 молей на 1 моль ОЭЦ), разбавляли высушенным над CaCl_2 , и перегнанным ацетоном до $50\%-ного$ раствора, после чего вводили комплексный амино-эпоксидный катализатор на основе диметилбензиламина и эпоксидного олигомера ЭД-22 [1]. В результате катализитического взаимодействия изоцианатных групп, входящих в состав ОЭЦ и ТДИ (если он дополнительно введен), образовывалась трехмерная полиизоциануратная сетчатая структура в виде прозрачного, не растворимого в ацетоне геля.



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

Скорость образования геля зависела от ММ исходного полипропиленгликоля и количества введенного катализатора (рис. 2). Полученные таким образом гели высушивали, отгоняя ацетон под вакуумом при 20°C в течение 24 ч.

По данным ИК-спектроскопии, при комнатной температуре не происходит полного расходования изоцианатных групп, так как по мере прохождения реакции поликлопримеризации уменьшается сегментальная подвижность сетки и затрудняется контакт функциональных групп. Для продолжения реакции требуется повышение температуры [1]. При этом с повышением содержания ТДИ в реакционной смеси и, следовательно, с увеличением жесткости образующейся сетки конечная температура, необходимая для завершения процесса отверждения, возрастает. Степень конверсии изо-

цианатных групп и возникновение изоциануратных узлов сетки определяли по данным ИК-спектроскопии, наблюдая исчезновение полосы поглощения изоцианатных групп (2280 cm^{-1}) и появление сигнала изоциануратного цикла (765 cm^{-1}). На примере композиции с исходным составом 15 молей ТДИ – 1 моль ОЭЦ-1025 (рис. 3) показано, как происходит постепенное уменьшение концентрации изоцианатных групп в результате прогревания композиции при ступенчатом повышении температуры. Оптимальная температура, при которой происходит полная конверсия изоцианатных групп в изоциануратные циклы, для всего набора исследованных систем составляет 150 – 160°C , что подтверждено методом ИК-спектроскопии и золь-гель-анализом, горячей экстракцией отверженных образцов композиций в ацетоне в течение 24 ч (табл. 1).

Селективность реакции поликлопримеризации в исследованных системах контролировали по отсутствию во всех исследованных ИК-спектрах продуктов возможных побочных реакций в областях 2000 – 2200 , 1790 , 1385 , 1280 , 1310 и 1695 cm^{-1} [1]

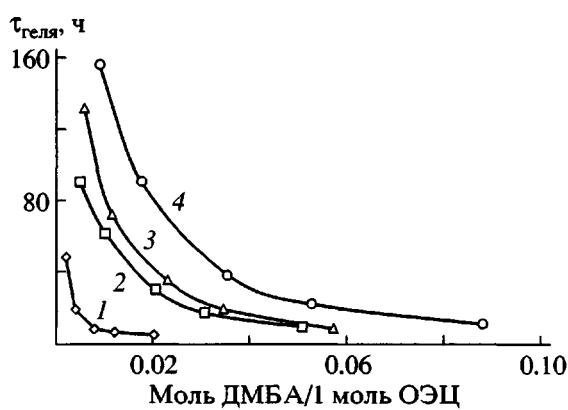


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования в олигоэфирдиизоцианатах на основе полипропиленгликолов с $M = 200$ (1), 1025 (2), 1200 (3) и 2025 (4) от количества диметилбензиламина в системе.

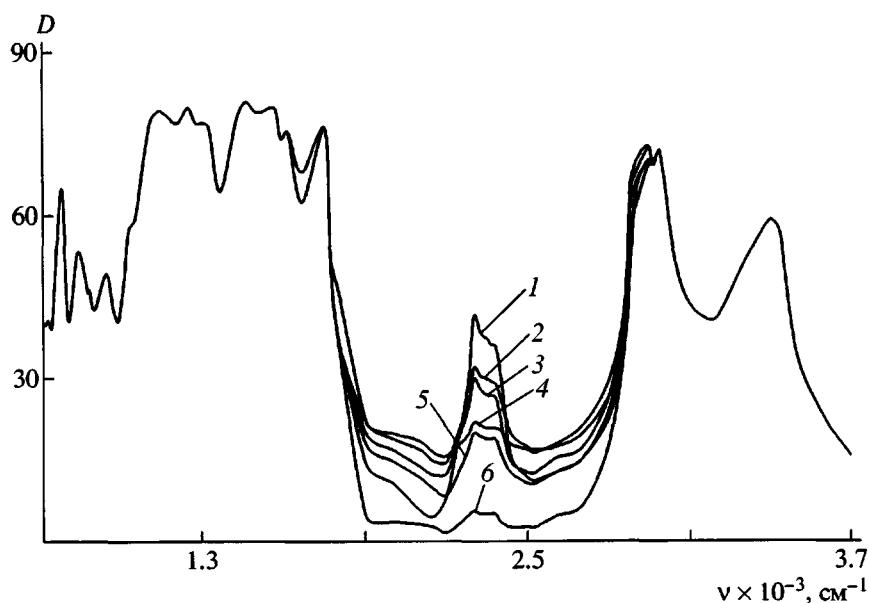


Рис. 3. Зависимость конверсии изоцианатных групп (2280 cm^{-1}) от температуры в процессе полиизоклотримеризации. $T = 20$ (1), 60 (2), 80 (3), 100 (4), 120 (5) и 150°C (6). Продолжительность реакции 2 ч.

и сохранению полосы поглощения уретановых групп.

Модуль упругости и релаксационные характеристики полученных полимеров определяли на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова–Регеля на цилиндрических образцах диаметром 11 и высотой 16 мм. Плотность

Таблица 1. Результаты золь-гель-анализа полиизоциануратных композиций, отверженных при 150°C в течение 2 ч

Состав композиции, моль ТДИ/моль ОЭЦ	Содержание золь-фракции, мас. %			
	ОЭЦ-200	ОЭЦ-1025	ОЭЦ-1200	ОЭЦ-2025
0	1.41	2.79	3.73	6.13
1	0.80	1.52	2.03	3.79
2	0.60	1.15	1.48	1.71
4	0	0.80	1.02	1.28
6	0	0.31	0.46	0.84
8	0	0	0	0.30
10	0	0	0	0
15	0	0	0	0

полиизоциануратных композиций измеряли методом гидростатического взвешивания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чтобы оценить характер механического поведения полученных отверженных композиций, были сняты серии кривых релаксации напряжения в зависимости от химического строения сетки. Предварительно заметим, что термин “упругое поведение” может быть применен к полимерным материалам лишь условно. На самом деле релаксация напряжения обнаруживается для любого полимерного материала, но в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое все материалы обладают ярко выраженной релаксацией напряжения, в результате которой релаксирующий модуль снижается практически до нуля. В стеклообразном и высокоэластическом состоянии напряжение быстро релаксирует на небольшую величину после мгновенного задания деформации, а затем продолжает релаксировать медленно, вплоть до выхода на равновесие. Именно такое поведение мы будем условно называть упругим, а поведение в переходной зоне – вязкоупругим.

На рис. 4 показаны кривые релаксации модуля упругости для сетчатых материалов, снятые при 20°C . Каждая серия кривых характеризует релаксационное поведение полимерных сеток при различной ММ исходного ОЭЦ, а внутри каждой се-

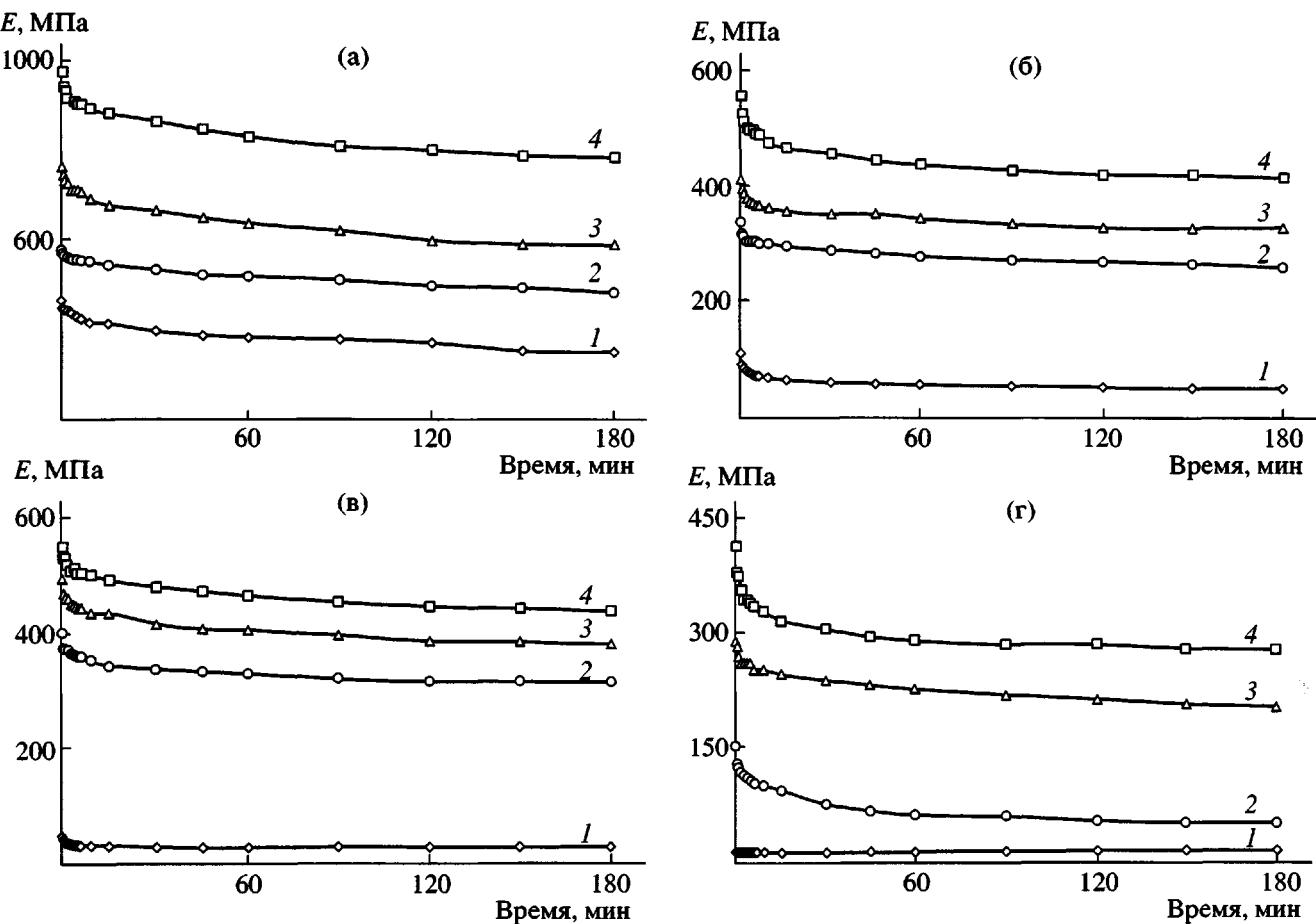


Рис. 4. Кривые релаксации полизициануратных материалов для систем на основе ОЭЦ-200 (а), ОЭЦ-1025 (б), ОЭЦ-1200 (в) и ОЭЦ-2025 (г); количество молей ТДИ на 1 моль ОЭЦ равно 2 (1), 6 (2), 10 (3) и 15 (4).

рии – релаксационное поведение сетчатых образцов, полученных при разных концентрациях ТДИ в исходной реакционной смеси, т.е. при разном объеме узлов сетки. Видно, что начальный и конечный модули упругости зависят от содержания ТДИ в композиции, увеличиваясь с ростом концентрации. Значения начальных модулей упругости лежат в пределах от 16 до 1160 МПа. Эти значения характерны для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Однако, как видно из кривых релаксации модуля, механическое поведение материалов упругое, как у полимерных стекол или резин, что коренным образом отличает их от обычных полимерных сеток.

Для определения влияния состава полимеров на модуль упругости были получены кривые сжатия и построены зависимости модуля упругости от концентрации ТДИ в сетчатых системах, синтезированных на основе ОЭЦ разной ММ (рис. 5а). Видно, что для полимерной сетки с очень короткими

межузловыми цепочками (рис. 5а, кривая 1) модуль упругости принимает значения, близкие к величинам модулей для полимерных стекол и незначительно изменяется при повышении концентрации ТДИ. При увеличении расстояния между узлами модуль упругости закономерно снижается, принимая значения от очень малых, характерных для резин, до больших, характерных для стекол или для переходной зоны. Аналогично изменяется в зависимости от состава плотность полимеров (табл. 2). Таким образом, регулируя состав сетки, можно получать любые заранее заданные в данных пределах модули упругости, и при этом материалы будут обладать упругими, а не вязкоупругими свойствами. Учитывая, что реакция полициклотримеризации при 20°C не приводит к полной конверсии изоцианатных групп, получаемые композиции подходят для использования в качестве прессматериалов. При этом окончательная сшивка сетки происходит в процессе горячего прессования [2]. Изменяя состав композиции в канале

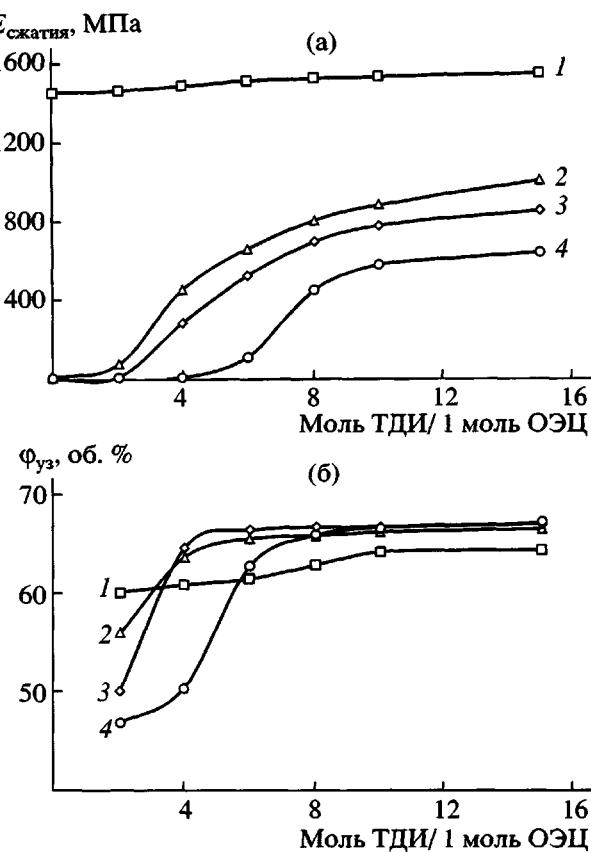


Рис. 5. Зависимость модуля упругости при сжатии (а) и объемной доли узла сетки (б) от состава полизициануратных композиций на основе ОЭЦ-200 (1), ОЭЦ-1025 (2), ОЭЦ-1200 (3) и ОЭЦ-2025 (4).

пресс-формы, можно получать готовые изделия с заданным градиентом свойств.

Для описания релаксационного поведения полизициануратных материалов и расчета релак-

сационных характеристик был применен метод, в котором предложен подход к получению ядер релаксации, основанный на рассмотрении термодинамических функций и их изменений в ходе релаксационного процесса [5].

Согласно этому подходу, релаксация напряжения происходит в результате взаимодействия и диффузии кинетических единиц – релаксаторов. Релаксаторами могут быть различные атомные группы, повторяющиеся звенья, более крупные фрагменты и целые сегменты макромолекул. К релаксаторам относятся также отдельные элементы свободного (пустого) объема, т.е. микропоры, “концентраторы” напряжения и т.п. Эти микропоры могут, взаимодействуя друг с другом, сливаться, перестраиваться и диффундировать в полимерном материале в процессе релаксации, образуя такую структуру, которая способствует снижению релаксирующего напряжения. Тогда полимерный материал можно рассматривать как состоящий из релаксаторов и нерелаксаторов, причем после “мгновенного” задания деформации подавляющая часть материала образца состоит из релаксаторов, взаимодействующих между собой с образованием нерелаксирующего материала. Возникновение частиц двух сортов (релаксаторов и нерелаксаторов) и их диффузия приводят к повышению энтропии системы в ходе процесса релаксации напряжения. На основе анализа производства энтропии системы были предложены два ядра релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$. Функция $T_1(\tau)$, полученная в предположении, что лимитирующей стадией процесса релаксации напряжения является взаимодействие релаксаторов и переход их в нерелаксаторы, имеет вид

Таблица 2. Зависимость модуля упругости при сжатии и плотности от состава композиции

Состав композиции, моль ТДИ/моль ОЭЦ	E , МПа	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$						
	ОЭЦ-200		ОЭЦ-1025		ОЭЦ-1200		ОЭЦ-2025	
0	1455	1.203	2	1.121	1	1.114	0.5	1.030
2	1465	1.214	75	1.143	5.8	1.133	1.4	1.085
4	1488	1.224	450	1.165	278	1.154	6.7	1.115
6	1494	1.231	660	1.181	522	1.173	107	1.140
8	1500	1.236	800	1.194	693	1.182	446	1.152
10	1530	1.242	880	1.203	772	1.194	572	1.161
15	1541	1.244	1020	1.210	851	1.203	636	1.180

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \times \times \left\{ \frac{1}{\left[\frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^{\beta}} - \alpha_0 \right] \ln \left[\frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^{\beta}} - \alpha_0 \right] + \left[1 - \frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^{\beta}} + \alpha_0 \right] \ln \left[1 - \frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^{\beta}} + \alpha_0 \right]} - \frac{1}{\ln 0.5} \right\} \quad (1)$$

Таким образом, ядро $T_1(\tau)$ содержит четыре параметра: $A = \frac{S_0}{k_B m}$; $k' = k C_0^{n-1}$ – величина, пропорциональная константе скорости взаимодействия релаксаторов; $\beta = \frac{1}{n-1}$, где n – порядок реакции; α_0 – доля нерелаксаторов, образующихся к моменту окончания задания деформации, принимается равной 10^{-10} ; S_0 – начальная энтропия системы, k_B – константа Больцмана, m – общее число частиц (релаксаторов и нерелаксаторов) в единице объема.

Функция $T_2(\tau)$ получена в предположении, что лимитирующей стадией процесса является диффузия образующихся нерелаксаторов в материале образца

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \times \times \left[\frac{1}{a\tau^\gamma \ln a\tau^\gamma + (1-a\tau^\gamma) \ln (1-a\tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right] \quad (2)$$

Ядро (2) содержит три параметра: $A = -\frac{S_0}{k_B m_2}$, a и γ . Величина $a\tau^\gamma$ характеризует долю мест, занимаемых к моменту времени τ кинетическими единицами в процессе их беспорядочного блуждания на решетке.

Подставляя в уравнение Больцмана, предназначенное для описания релаксации напряжения при постоянном напряжении

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \int_0^t T_1(\tau) d\tau \right],$$

ядра релаксации (1), (2), получаем

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_1(\tau) d\tau$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_2} \int_0^t T_2(\tau) d\tau,$$

где

$$m_1 = m'_1 \int_0^\infty T_1(\tau) d\tau$$

$$m_2 = m'_2 \int_0^\infty T_2(\tau) d\tau$$

Здесь m'_1 – количество неоднородностей (релаксаторов) в полимерном материале; m'_2 – количество диффундирующих неоднородностей в материале в процессе релаксации напряжения.

С помощью приведенной модели по экспериментально полученным релаксационным зависимостям были определены значения начального модуля упругости E_0 , возникающего в момент окончания “мгновенного” задания деформации и равновесного модуля упругости E_∞ (табл. 3).

На основе релаксационного поведения полученных в данной работе полимеров была описана их структура. При этом они рассматривались как квазинаполненные материалы, где в качестве наполнителя выступают объемные ассоциаты жестких изоциануратных узлов.

Для расчета параметров структуры композиционного материала необходимо знать объем узла, который можно определить исходя из уравнения равновесного модуля упругости для частых полимерных сеток [1]

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

где M_c – средняя ММ линейного фрагмента между соседними узлами; m – число повторяющихся звеньев в усредненном межузловом фрагменте, равное отношению M_c к массе повторяющегося звена M_0 ;

Таблица 3. Параметры структуры полизициануратных сетчатых материалов ($\Phi_{\text{св}} = 31.9$ об. %)

Состав композиции, моль ТДИ/моль ОЭЦ	E_0	E_∞	β	$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{y^3}, \text{Å}^3$	d_{yz}	a	n	Φ_{yz}	$\Phi_{\text{лин}}$
	МПа				Å			об. %	
ОЭЦ-200									
2	686	373	25	1545	12.62	0.91	4.4	60.0	8.1
4	567	417	29	1728	13.10	0.89	4.9	60.8	7.3
6	540	445	31	1906	13.53	0.87	5.4	61.4	6.7
8	745	566	41	2464	14.74	0.83	7.0	62.8	5.3
10	942	760	54	3304	16.26	0.80	9.4	64.1	4.0
15	1167	808	58	3504	16.58	0.80	10.0	64.3	3.8
ОЭЦ-1025									
2	134	45	81	4898	18.54	1.82	13.9	55.9	12.2
4	213	125	247	14976	26.91	1.40	42.5	63.6	4.5
6	314	216	435	26372	32.49	1.36	74.9	65.5	2.6
8	460	247	495	30029	33.93	1.36	85.3	65.7	2.4
10	431	294	587	35606	35.91	1.37	101.2	66.1	2.0
15	638	349	696	42266	38.02	1.39	120.1	66.4	1.7
ОЭЦ-1200									
2	56	26	57	3477	16.54	2.30	9.9	50.1	18.0
4	357	228	651	39490	37.17	1.44	112.2	66.0	2.1
6	449	274	772	46884	39.36	1.46	133.2	66.4	1.7
8	569	328	920	55849	41.72	1.49	158.7	66.6	1.5
10	606	341	947	57497	42.13	1.49	163.3	66.7	1.4
15	630	388	1074	65178	43.93	1.52	185.2	66.8	1.3
ОЭЦ-2025									
2	16	13	76	4636	18.20	3.01	13.2	46.8	21.3
4	23	15	98	5963	19.79	2.72	16.9	50.3	17.8
6	128	52	403	24447	31.68	1.80	69.5	62.7	5.4
8	355	123	996	60429	42.83	1.71	171.7	65.8	2.3
10	396	187	1521	92337	49.34	1.76	262.3	66.6	1.5
15	495	265	2135	129567	55.24	1.85	368.1	67.0	1.1

ρ – плотность полимера. При этом параметр β , определяемый из уравнения (3), описывается выражением (4), с помощью которого, зная фиксированный ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного фрагмента, находится переменный, в зависимости от состава композиции, ван-дер-ваальсов объем узла сетки

$$\beta = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{y_3}}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{lin}} \quad (4)$$

Здесь $(\sum_i \Delta V_i)_{lin}^3$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного фрагмента; $(\sum_i \Delta V_i)_{y_3}$ – ван-дер-ваальсов объем узла.

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

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

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

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

Собственный объем узла и свободный объем в узле находили по зависимостям

$$V_{y_3, \text{собств}} = N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{y_3}$$

$$V_{y_3, \text{св}} = N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{y_3} (1/k_g - 1)$$

По аналогичным формулам рассчитываем собственный и свободный объем линейной части.

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

$$V_{\text{общ}} = V_{\text{лин.собств}} + V_{\text{лин.св}} + V_{\text{уз.собств}} + V_{\text{уз.св}}$$

Далее можно рассчитать процентное соотношение объемов узлов, линейных фрагментов и свободного объема в полимере (Φ_{y_3} , Φ_{lin} , Φ_{cv}).

Расстояние между узлами определяется по формуле

$$a = d_{y_3} \left(\sqrt[3]{\frac{\Phi_{\max}}{\Phi_{y_3}}} - 1 \right)$$

Анализируя расчетные данные (табл. 3) и сравнивая их с экспериментально определенными механическими характеристиками, можно сделать вывод о том, что основное влияние на свойства данных сетчатых структур оказывает объемная доля узла сетки. Характер изменения этого параметра по мере увеличения содержания ТДИ в исходных композициях хорошо соотносится с повышением модуля упругости. Так, у композиций на основе полипропиленгликоля с $M = 200$ расчетная объемная доля узлов (рис. 5б) незначительно изменяется для всех концентраций ТДИ в системе (от 60 до 64 об. %), также слабо изменяется и модуль сжатия (от 1455 до 1541 МПа), при этом для систем на основе полипропиленгликоля с $M = 2025$ происходит значительное повышение как объемной доли узлов (с 47 до 67 об. %), так и модуля (от 1 до 640 МПа). Аналогичные зависимости наблюдаются для материалов, синтезированных на полипропиленгликолях с промежуточными ММ (1025 и 1200). Из экспериментальных данных и расчетных параметров сетки видно, что использование в качестве межузловых фрагментов длинных полимерных цепочек с большим числом повторяющихся элементарных звеньев дает возможность более широко варьировать объемную долю узлов сетки, следовательно, и величины модулей упругости и другие характеристики полизоциануратов. Это подтверждает теоретическое обоснование свойств полизоциануратных материалов, сделанное в работе [1].

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. 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.
4. Аскадский А.А., Суров Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Макарова Л.И., Жданов А.А., Благодатских И.В., Пастухов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1528.
5. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. С. 32, 293.

Synthesis and Properties of Variable-Modulus Polyisocyanurate Materials Based on Poly(propylene glycol)s and Tolylene 2,4-Diisocyanate

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

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

Abstract—Network polyisocyanurate systems based on poly(propylene glycol) and tolylene 2,4-diisocyanate oligomers were synthesized. The regularities of variation of the polymer properties with the length of subchains between network junctions and size of network junctions were studied. The possibility of obtaining network polymer materials with an arbitrarily regulated chemical structure and, hence, a wide range of the elastic modulus was shown. From data on the relaxation behavior of the polymers obtained, the parameters of the network structure were calculated.