

УДК 541.64:539.3

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМ МОДУЛЕМ УПРУГОСТИ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. А. А. Аскадский, Л. М. Голенева

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28Поступила в редакцию 10.04.2003 г.  
Принята в печать 28.05.2003 г.

Получены полимерные композиционные материалы, в которых модуль упругости при сжатии можно произвольно регулировать в непрерывном интервале от 3 до 2000 МПа. В качестве связующего использованы сетчатые полиизоциануратные полимеры с направленно регулируемой химической структурой сетки. Показано, что в композиционном материале можно полностью сохранить присущие данным полимерным сеткам упруго-деформационные свойства, если в качестве наполнителя использовать высокопористые (с открытой пористостью не менее 96 об. %) газонаполненные или волокнистые синтетические материалы. Во всем диапазоне свойств при переходе от стекла к резине полученные материалы сохраняют упругое поведение.

Новым направлением в полимерном материаловедении является создание градиентных полимерных материалов, физико-механические свойства которых постепенно меняются в пределах одного и того же образца, не содержащего при этом никаких границ раздела или слоев, соединенных путем склейки, сварки и т.п.

Значительным достижением в этой области можно считать предварительно теоретически обоснованный и затем успешно осуществленный синтез сетчатых полимерных материалов с регулируемым модулем упругости в непрерывном диапазоне от 3–4 до 2000 МПа [1–5]. Важно, что свойства этих материалов можно плавно менять по толщине и по длине образца, добиваясь постепенного перехода от мягкой резины к жесткому пластику, обеспечивая требуемое распределение модуля упругости по образцу.

Ввиду специфики упругого поведения таких материалов кратко остановимся на принципиальной особенности исследуемых нами полимерных структур и их деформационных свойств.

На рис. 1 приведена типичная кривая (1), отражающая деформационное поведение обычных

сетчатых полимеров при нагревании. Эти полимеры проявляют упругое поведение в стеклообразном состоянии (область *a*) при модуле упругости *E* порядка 2000–3000 МПа и в высокоэластическом (область *b*), но с модулем, меньшим на несколько десятичных порядков. В переходной области *b* в очень узком интервале температур (20–30°C) величина *E* резко уменьшается от очень больших значений, присущих стеклообразному

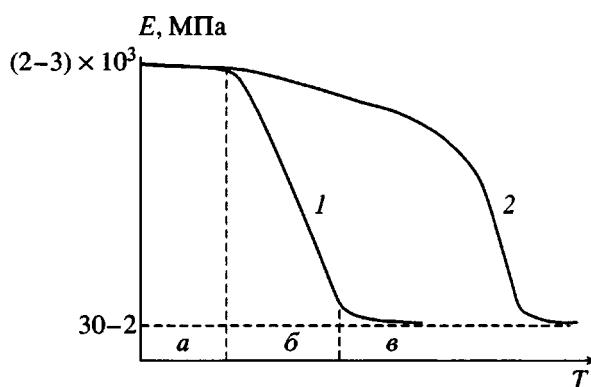


Рис. 1. Схематическое изображение зависимости модуля упругости стеклообразных полимеров *E* от температуры *T*: 1 – обычные полимеры, 2 – частосетчатые полиизоциануратные полимеры. *a* – стеклообразное состояние, *b* – переходная зона, *v* – высокоэластическое состояние.

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

состоянию, до очень низких, присущих высокоэластическому состоянию. При таком изменении модуля полимер проявляет вязкоупругое механическое поведение, причем небольшое изменение температуры приводит к резкому изменению  $E$ .

Нами получены [6–8] сетчатые полиизоциануратные полимеры, в которых в пределах одного образца путем управления их химической структурой без использования дополнительного модифицирования можно произвольно регулировать модуль упругости в непрерывном диапазоне от 3 до 2000 МПа (рис. 2, прямая 2). При этом в любой зоне образца при любой величине модуля полимер проявляет упругие свойства, в том числе и при модулях, характерных для переходной области  $b$ . Рабочий интервал температур, в котором сохраняется градиент модуля  $E$  и других свойств, составляет примерно от –60 до +120°C (рис. 1, крияя 2).

Следует отметить, что простым смешением высокоэластического полимера со стеклообразным нельзя добиться плавного изменения модуля упругости в пределах одного образца с сохранением упругого механического поведения при любой величине  $E$ . Это хорошо видно на рис. 2 (кривая 1). Когда полимерный материал в образце имеет температуру стеклования выше комнатной, он находится в стеклообразном состоянии и имеет высокий модуль упругости, порядка  $(2\text{--}3) \times 10^3$  МПа. Если температура стеклования материала сравнивается с комнатной, то происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое и модуль упругости резко падает на несколько десятичных порядков. Далее по длине образца модуль имеет малое значение, характерное для эластомерной сетки. Таким образом, никакого плавного градиента модуля упругости не наблюдается, а полимер в переходной зоне демонстрирует отчетливо выраженное вязкоупругое поведение. Решение поставленной нами задачи создания градиентных полимерных материалов было найдено путем синтеза частых полимерных сеток, содержащих

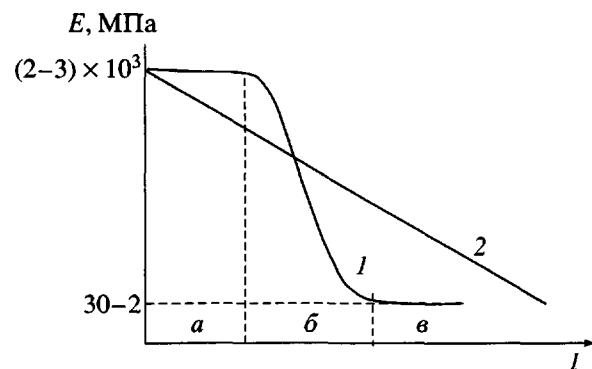
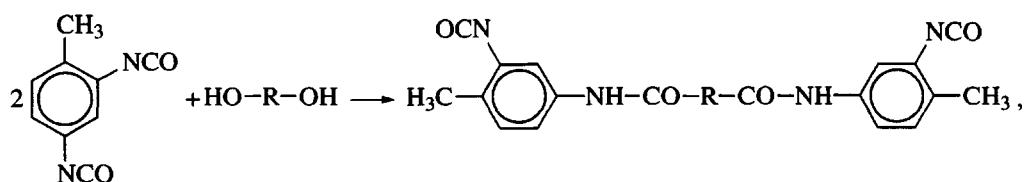


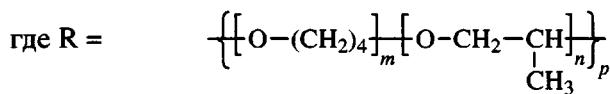
Рис. 2. Изменение модуля упругости  $E$  по длине полимерного образца  $l$  в материале, полученном простым смешением полимерного стекла с эластомером (1) и в градиентном материале (2).

объемистые жесткие узлы сшивки, соединенные короткими и очень гибкими олигомерными цепочками.

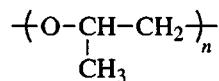
Исходя из этой концепции, проведено предварительное компьютерное конструирование таких структур, для чего была разработана ЭВМ-программа, позволяющая осуществить расчет всех свойств сетчатых полимеров на основании химического строения повторяющегося фрагмента сетки. В данной программе повторяющийся фрагмент сетки конструируется из отдельных атомов, что дает возможность рассчитывать свойства неограниченного числа полимерных структур [3–5].

Исследуемые нами сетчатые полиизоциануратные полимеры синтезировали по двухступенчатой реакции при использовании в качестве исходных олигомерных бутадиен- или эфирдиолов с  $M = 700\text{--}2200$  и ароматических диизоцианатов. На первой стадии в результате реакции уретанообразования между олигомерным диолом и диизоцианатом, взятых в стехиометрическом соотношении, образуется олигомерный диизоцианат (**ОДИ**), концевые группы которого сохраняют активность в реакциях полициклотримеризации в присутствии селективных катализаторов [9, 10]:

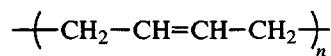




(сополимер ТГФ и окиси пропилена – **ПФ-ОП-15**),



(полипропиленгликоль – **ППГ**),

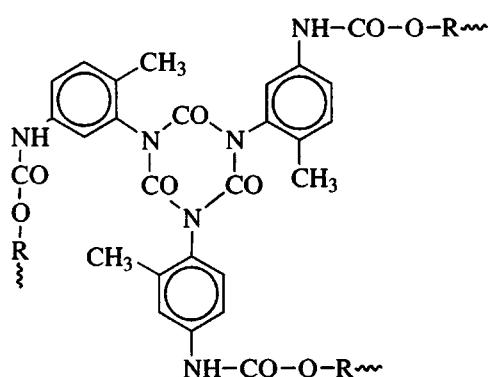


(бутадиеновый каучук),



(полигексаметиленоксид).

В результате полициклотримеризации, протекающей на второй стадии, образуются изоциануратные циклы, которые являются узлами сшивки



Непрерывный градиент модуля упругости и других физико-механических свойств достигается на второй стадии: меняя всего лишь количественное соотношение ОДИ и ароматического дизоцианата, мы произвольно регулируем химическую структуру образующейся полимерной сетки, взаимное содержание в ней жестких объемистых изоциануратных циклов с примыкающими к ним ароматическими ядрами и гибких каучуковых цепочек.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве олигомерных диолов использовали ПФ-ОП-15 с  $M = 1700$ , ППГ с  $M = 2025$ , бутадиеновый каучук с концевыми гидроксильными группами и  $M = 1220$  и полигексаметиленоксид с

$M = 700$ ,  $n = 7$  ( $T_{пл} = 65^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{50} = 1.4600$ ). Свойства олигомерных диолов и синтез ОДИ по реакции уретанообразования при взаимодействии их с 2,4-толуилидендиизоцианатом (**ТДИ**) в растворе ацетона описаны в работах [11, 12].

Для синтеза полимерных композиционных материалов (**ПКМ**) при использовании ПФ-ОП-15, ППГ или бутадиенового каучука получали сначала раствор ОДИ, который затем смешивали с переменным количеством ТДИ, комплексным эпоксидно-аминным катализатором [6, 7] и выдерживали 1–2 ч при кипении. Техника эксперимента и методы испытания механических характеристик таких композиционных материалов описаны в работах [11–14].

При синтезе ОДИ с использованием полигексаметиленоксида его расплав при перемешивании вводили в 60%-ный раствор ТДИ, взятый с 2,2-кратным мольным избытком, и перемешивали 2 ч при  $56^{\circ}\text{C}$ . Затем добавляли при перемешивании комплексный катализатор отверждения, предварительно приготовленный совмещением диметилбензиламина (в количестве 0,15 мол. % ДМБА по отношению к ТДИ) и эпоксидиановой смолы [6], а также олеиновую кислоту в качестве смазки (3 мас. %), перемешивали еще 1 ч при кипении и далее проводили синтез градиентных ПКМ, как описано в работе [11].

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Содержание изоцианатных групп в ходе реакции рассчитывали по интенсивности по-

лосы валентных колебаний группы  $N=C=O$  при  $2280\text{ cm}^{-1}$  относительно полосы при  $2870\text{ cm}^{-1}$  (для алкильных групп), использованной в качестве внутреннего стандарта.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе синтеза и исследования градиентных полизициануратных полимеров их получали традиционным методом блочной полимеризации [6, 7, 15–17]. Недостатки метода полимеризации в массе как промышленного способа получения полимеров общеизвестны: это высокая вязкость реакционных композиций и необходимость их вакуумирования перед заливкой в форму (желательно, при нагревании). При этом возникает риск получить гель перед заливкой композиции в форму. Отверждение компаунда, учитывая экзотермичность реакции, необходимо вести по режиму многосуточного нагревания при постепенно возрастающей температуре до высоких завершающих температур ( $150$ – $200^\circ\text{C}$ ) [1]. Проблематичность изготовления заливочных форм сложной конфигурации и высокая адгезия обсуждаемых полимеров к традиционным материалам, из которых обычно изготавливаются формы, приводит к трудности получения изделий сложной конфигурации.

С другой стороны, учитывая способность реакционных компаундов в присутствии катализатора при нагревании количественно образовывать пространственную структуру, возникла идея использовать их как термореактивное связующее для получения ПКМ, перерабатываемых методом горячего прессования.

Как следует из результатов ИК-спектроскопического исследования кинетики взаимодействия олигомера ПФ-ОП-15 с ТДИ в пленке (рис. 3), скорость реакции и глубина превращения определяются температурно-временным фактором. Реакция может быть остановлена при охлаждении на любой стадии на длительное время в естественных условиях, в том числе и на стадии гелеобразования до момента потери растворимости реакционной композиции в органической среде. Если такой гель-преполимер совместить с каким-либо носителем, то окончательное отверждение можно завершить в замкнутой пресс-форме за короткий цикл горячего прессования.

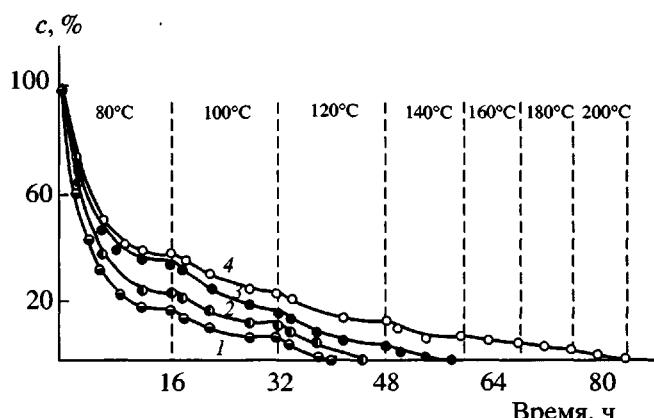
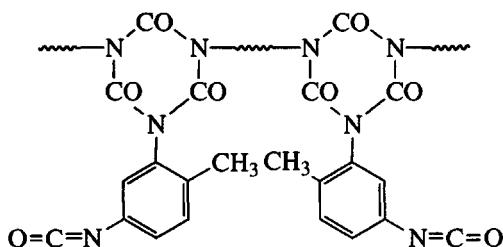


Рис. 3. Изменение концентрации изоцианатных групп в процессе ступенчатого повышения температуры от  $80$  до  $200^\circ\text{C}$  при полициклотримеризации композиций ОДИ на основе ПФ-ОП-15 с переменным содержанием ТДИ 0 (1), 6 (2), 30 (3) и 46 мас. % (4).

В работе [11] с использованием исследуемых нами полизициануратных полимеров с произвольно регулируемой химической структурой сетки методом полива реакционного раствора на подложку были получены пленки, в которых градиент модуля упругости возникал по толщине пленки. Чтобы реакционная композиция после испарения растворителя не коллапсировала на гидрофобной подложке, оказалось возможным повысить ее вязкость путем частичного проведения реакции полициклотримеризации в растворе в мягких условиях. Использование в качестве растворителя ацетона позволило надежно стабилизировать условия проведения реакции его температурой кипения (поскольку температура кипения ацетона составляет  $56^\circ\text{C}$ , перегрев выше этой температуры невозможен) и избежать преждевременного образования геля. Ход реакции легко контролируется по изменению показателя преломления реакционной композиции. Методом ИК-спектроскопии доказана селективность реакции уретанообразования на первой стадии взаимодействия олигомерного диола с эквимольным количеством ТДИ в среде ацетона. После добавления комплексного аминного катализатора даже в комнатных условиях сразу же начинается реакция полициклотримеризации, ускоряющаяся при нагревании раствора и наблюдаемая по уменьшению содержания изоцианатных групп (поглощение при  $2280\text{ cm}^{-1}$ ) и одновременному появлению и усилению поглощения изоциануратных циклов при  $765$  и  $1420\text{ cm}^{-1}$ . Усиливается также полоса в области поглощения карбонильной

группы ( $1740\text{--}1745\text{ см}^{-1}$ ) вследствие наложения поглощения  $\text{C}=\text{O}$  в образующемся изоциануратном цикле на поглощение  $\text{C}=\text{O}$  уретановой группы [18, 19]. Эти данные свидетельствуют об обра-

зовании в растворе на начальном этапе реакции полициклотримеризации линейных макромолекул изоциануратной структуры, в которых циклы еще не связаны межмолекулярными цепочками.



По данным экстракции и ИК-спектроскопии, в отлитых из таких растворов пленках (толщиной 100–200 мкм) за 1 мин термического прессования реакция полициклотримеризации протекала селективно и более глубоко в сравнении с термическим отверждением, если судить по практически полному исчезновению поглощения изоцианатной группы при  $2280\text{ см}^{-1}$ . Для сравнения на рис. 4 показано, насколько медленнее меняется содержание изоцианатных групп в подобной по химическому составу пленке при отверждении ее путем нагревания. Отпрессованные пленки имели улучшенные механические свойства в сравнении с пленками, отверженными обычным термическим воздействием [11].

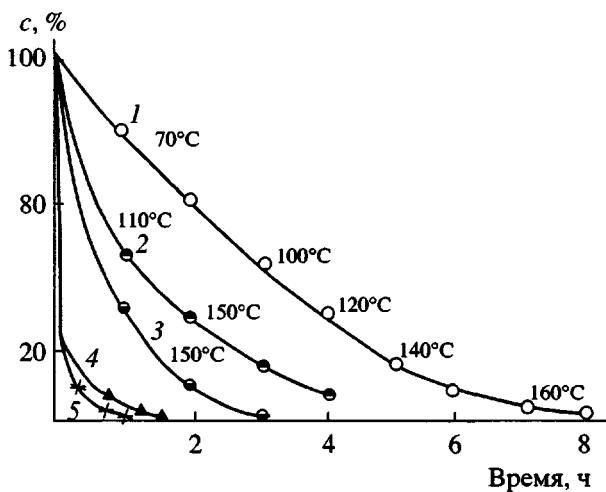
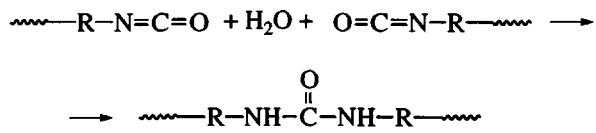


Рис. 4. Изменение содержания изоцианатных групп при разных способах отверждения в пленке. 1, 2, 3 – последовательный нагрев в интервале 70–160 (1), 110–160 (2) и 110–150°C (3); 4, 5 – трехкратное прессование при 160°C, каждое продолжительностью по 1 мин. Содержание ТДИ в композиции с ОДИ 30 (1, 3, 5) и 50% (2, 4).

Полученные результаты показали, что если обработанные таким образом растворы реакционных композиций нанести на соответствующий носитель, то полученный композиционный материал после удаления растворителя можно перерабатывать в изделия любой формы путем кратковременного горячего прессования.

Был исследован ИК-спектр суммарной зольфракции, выделенной из отверженных полизоциануратных полимеров на основе ПФ-ОП-15 и ТДИ горячей экстракцией ацетоном. Он отличается от ИК-спектра ОДИ полным отсутствием поглощения изоцианатной группы при  $2280\text{ см}^{-1}$ ; при этом заметно возросло поглощение мочевинной группы при  $1550\text{ см}^{-1}$  в сравнении с интенсивностью поглощения ароматических ядер при частоте  $1610\text{ см}^{-1}$ , не изменяющейся в ходе исследуемых химических реакций. Это свидетельствует о том, что в процессе эксперимента часть изоцианатных групп реагирует с влагой воздуха. Образующиеся мочевинные фрагменты связывают молекулы ОДИ в линейные цепочки, которые вымываются при экстракции:



Эта побочная реакция препятствует количественному прохождению полициклотримеризации, поэтому время контакта реакционной композиции с воздухом должно быть минимальным.

Разработанный нами процесс получения градиентных ПКМ с использованием сетчатых полизоциануратных препрегов осуществляется в несколько этапов. Раствор реакционной компози-

**Таблица 1.** Влияние армирующих наполнителей на величину  $E$  наполненных полизоцануратных полимеров на основе сополимера ПФ-ОП-15 и ТДИ

Содержание ТДИ в композиции, мас. %	Вид наполнителя	Содержание наполнителя в ПКМ, мас. %	$\rho_{\text{ПКМ}}$ , г/см <sup>3</sup>	$E_{\text{ПКМ}}$ , МПа	$E_{\text{полимера}}$ , МПа
0	Бязь	45	1.13	200	3.5
70	»	45	1.25	1600	Растрескивается при нагревании
70	Углеткань	43	1.27	1000	То же
0	Стеклоткань	47	1.6	400	3.5
70	»	47	1.8	—	Растрескивается
0	Хлопчатобумажный трикотаж	30	1.12	109–16	3.5
30	То же	38	1.18	342	316
70	»	37	1.23	1520	Растрескивается
0	TiO <sub>2</sub>	4	1.05	3.7	3.5
0	Сажа	3	1.05	4.2	3.5
70	»	3	1.22	—	Растрескивается

ции (прекурсора), содержащей в необходимом соотношении исходные реагенты (ОДИ и дизоцианат) и катализатор отверждения, после проведения частичной полициклогерманизации до 50%-ного превращения изоцианатных групп наносится на соответствующий наполнитель. Затем композиционный материал высушивается до состояния преполимера, содержащего не ниже 20% золь-фракции, и прессуется обычным способом в изделие, вид которого определяется конструкцией пресс-формы. Реакция образования полизоциануратной сетки завершается непосредственно в пресс-форме за короткий цикл прессования. Регулированием состава прекурсора, вводимого в разные зоны наполнителя, можно получить в один прием монолитное изделие, имеющее в разных зонах различную жесткость в соответствии с требованиями конструкции.

Традиционно ПКМ создавали прежде всего с целью улучшения прочностных свойств полимеров. Как показывают данные, приведенные в табл. 1 и на рис. 5, армирующие наполнители, такие как хлопчатобумажные ткани, углеткани, стеклоткани повышают модуль упругости ПКМ в сравнении с нанесенным на них исходным полизоциануратным полимером. Для высокомодульных зон градиентных материалов наблюдаемое увеличение  $E$  в 1.2–1.5 раза можно расценивать как положительный фактор. Но при этом возрастает и модуль упругости резиноподобной зоны с 3–4 МПа у ненаполненных образцов до 100–200 МПа

у образцов, армированных тканевыми наполнителями. При использовании хлопчатобумажного трикотажа, обладающего более рыхлой структурой, модуль эластичности увеличился меньше. При этом выявились заметная разница в величине модуля при сжатии образца вдоль (109 МПа) и поперек оси прессования (16.5 МПа). Этот эффект мы связываем с особенностью деформирования самого трикотажа в зависимости от направления приложения нагрузки, которая сохраняется и в наполненном полимерном образце.

В табл. 1 обращают на себя внимание образцы ПКМ, содержащие 96% ОДИ и всего 4% порошкообразного наполнителя – TiO<sub>2</sub> или 3% сажи (в качестве красителей). Оказалось, что такое низкое содержание мелкодисперсного наполнителя, равномерно распределенного в объеме сетчатого полимера, не влияет на величину модуля упругости, и материал остается резиноподобным. Следовательно, применительно к поставленной нами задаче получения градиентных композиционных материалов с градиентом модулей упругости 3–2000 МПа необходим другой критерий выбора наполнителя. Не вступая в химическое взаимодействие с реакционной композицией, он должен осуществлять роль “незаметного” каркаса (носителя), лишь удерживающего на себе полимерный прекурсор для того, чтобы его было удобно транспортировать в канал пресс-формы. Такое в принципе возможно при очень высоком заполнении носителя полимером, т.е. носитель должен

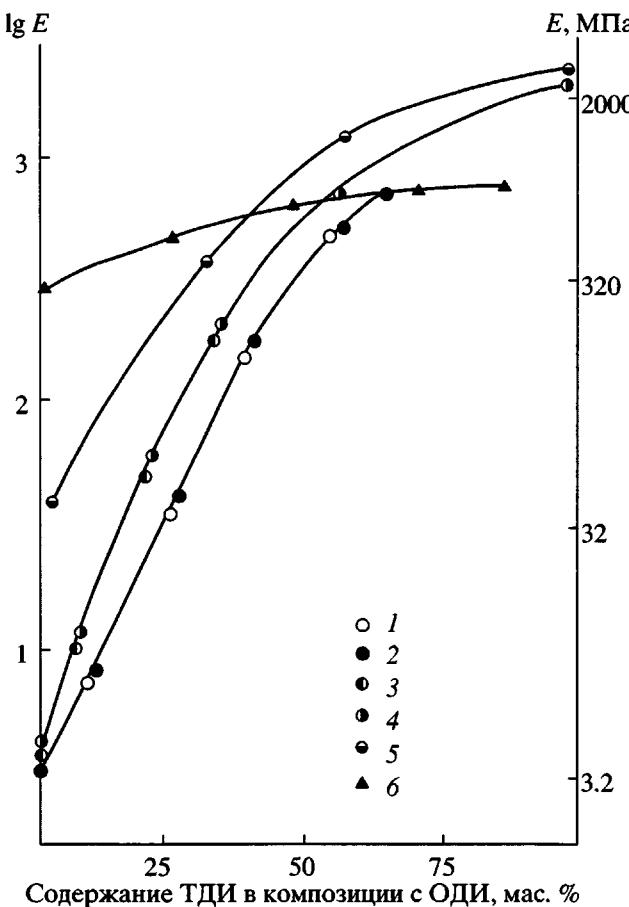


Рис. 5. Изменение модуля упругости  $E$  и  $\lg E$  по длине образца в зависимости от содержания ТДИ в композиции с ОДИ на основе сополимера ПФ-ОП-15, природы носителя и его пористости: 1 – полимер *in situ*, 2 – ППУ, 3 – синтепон 2, 4 – синтепон 3, 5 – синтепон 1, 6 – стеклоткань (табл. 3).

обладать высокой пористостью, чтобы поглощать и удерживать большее количество реакционной форполимерной композиции.

Был проведен предварительный расчет зависимости максимально достижимой степени наполнения полимерным прекурсором открытых пор в пористом носителе, например в пенополиуретане (ППУ), в зависимости от его пористости, выраженной в объемном содержании открытых пор по отношению к его общему объему.

Как видно на рис. 6 (заштрихованная область), при пористости носителя более 90 об. % количество поглощенного полимерного прекурсора, выраженное в граммах на 1 г пористого носителя, резко возрастает почти на порядок при пористости выше 99 об. %.

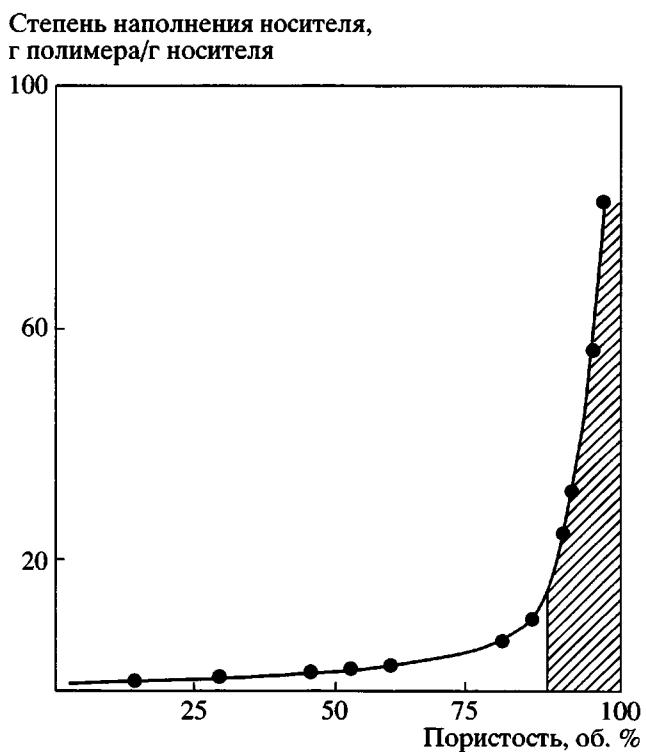


Рис. 6. Зависимость расчетной степени наполнения носителя от его пористости. Пояснения в тексте.

Имеются также литературные данные [20] о том, что полимерное связующее начинает оказывать заметное влияние на модуль упругости материала при увеличении его содержания свыше 25%. При содержании наполнителя не более 10% модуль упругости ПКМ определяется в основном свойствами полимерной матрицы. Вероятно, более правильно называть такие наполнители объемными носителями полимера, роль которых заключается в удерживании в объеме пор преполимерных реакционных композиций (прекурсоров).

Для обоснования выбора наполнителя-носителя нами сформулированы основные требования к его свойствам с точки зрения использования для создания композиционных материалов с непрерывным изменением модуля упругости от стекла к резине и перерабатываемых в изделие методом горячего прессования: низкий модуль упругости (не выше 10 МПа); высокая пористость (не менее 95 об. %), при этом доля открытых пор – не менее 90 об. %; отсутствие химического взаимодействия с полимерным связующим и набухания в нем; химическая стойкость к используемым органическим растворителям; термоустойчивость в интер-

Таблица 2. Свойства синтетических войлоков

Образец, №	Толщина листа $h$ , см	Диаметр волокна $d \times 10^4$ , см	Средняя длина волокна $l$ , см	Плотность кажущаяся $\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	Пористость, об. %	$E$ , МПа	Степень наполнения максимальная*
1	2	25–30	50–70	0.006	99.6	—	187–222
2	0.5	25–26	4–6	0.0234	98.4	0.16	46–55
3	0.4	16–17	5–7	0.049	96.7	0.55	22–26
4	0.3	12–13	4–6	0.1725	87.7	1.3	5.3–6.4

\* Максимальная степень наполнения носителя (г полимера/г носителя) рассчитывается исходя из величины его пористости. Ее диапазон определяется градиентом плотности матричного полимера от 1.05 (у отверженного ОДИ) до 1.25 (у поли-ТДИ).

Таблица 3. Влияние вида высокопористого носителя на свойства полизоциануратных ПКМ на основе сополимера ПФ-ОП-15 и ТДИ (к рис. 7)

Вид носителя	Пористость, об. %	Степень наполнения, г полимера/г носителя		$E_{\text{мин}}$ , МПа	Диапазон изменения $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
		расчет	эксперимент		
Полимер <i>in situ</i>	—	—	—	3.0	1.05–1.25
ППУ-ЭМ-1	97.8	44	44–31	3.2	1.05–1.25
Синтепон 1	87.7	5.3	5.2	45	1.10–1.27
Синтепон 2	96.7	22	18–21	4.0	1.05–1.26
Синтепон 3	98.4	46	45–30	3.5	1.05–1.25
Синтепон 4	99.6	187	70–200	3.5	1.05–1.25
Стеклоткань	—	—	0.9	400	1.60–1.80

вале температур переработки ПКМ, т.е до 180°C; хорошая смачиваемость и адгезия к полимеру.

В качестве высокопористых носителей были исследованы эластичный ППУ с открытой ячеистой структурой марки ППУ-ЭМ-1 на основе простых полиэфиров окиси пропилена [12], а также нетканый, непрерывный в двух направлениях синтетический войлок, известный под торговым названием “синтепон”, получаемый из ПЭТФ-волокна [14]. Эти носители наилучшим образом удовлетворяют перечисленным выше требованиям. Следует отметить, что промышленностью выпускается также синтетический войлок из ПП-волокна. По внешнему виду он практически не отличается от полиэфирного, но полипропилен имеет недостаточную для целей настоящего исследования температурную область работоспособности, поскольку плавится при 180 °C [21].

Было проанализировано влияние четырех видов синтепона, отличающихся пористостью. Из приведенных в табл. 2 данных видно, как резко возрастает предельно возможная степень наполне-

ния пористого носителя при незначительном увеличении его пористости от образца 4 к образцу 1.

Все отпрессованные образцы ПКМ, полученные по оптимальному режиму, имели пористость, близкую к нулю и не влияющую на конечные свойства материалов. Они прекрасно механически обрабатывались и на срез имели однородную монолитную структуру.

На рис. 5 и в табл. 3 показан характер изменения модуля упругости при сжатии в разных точках образца по его длине в зависимости от состава полимерного прекурсора на основе олигомерного полиэфира и ТДИ и типа высокопористого носителя. Для сравнения приведены также точки, соответствующие величине  $E$  самого полизоциануратного полимера, содержащегося в данной зоне ПКМ. Из рисунка видно, что синтепон, как каркасный наполнитель, наиболее заметно влияет на свойства лишь в низкомодульной зоне материала, повышая модуль упругости наполненного полимера в зависимости от его пористости от 3–4 до 45 МПа. С увеличением жесткости полизоциануратной сетки при  $E$ , превышающем ~1300 МПа,

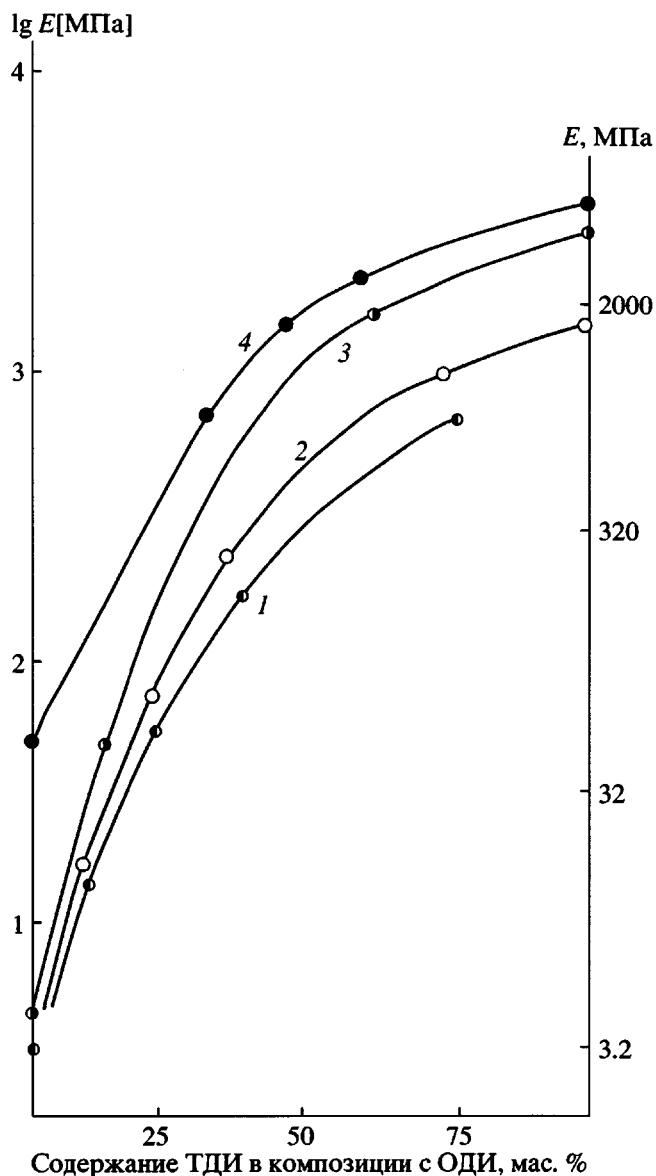


Рис. 7. Изменение модуля упругости  $E$  и  $\lg E$  по длине образца в зависимости от содержания ТДИ в композициях с ОДИ на основе следующих каучуков: ППГ на носителях ППУ (1) и синтепоне 2 (2); бутадиенового каучука на ППУ(3) и полигексаметиленоксида на синтепоне 3 (4).

это влияние ослабевает, затем практически исчезает и по свойствам материал приближается к свойствам ненаполненного сетчатого полимера. Наилучший результат по воспроизведению в ПКМ деформационных свойств прекурсора получен при использовании эластичного ППУ и синтепона 1, который обладает максимальной пористостью (99.6%). Композиционный материал сохранил весь непрерывный диапазон модулей от 3 до 2000 МПа.

На рис. 7 приведена зависимость модуля упругости ПКМ, полученных с использованием высокопористых носителей и других олигомерных диолов: бутадиенового каучука, полипропиленгликоля и полиметиленоксида. Все материалы сохранили присущий блочным полимерам диапазон модулей упругости, в котором модуль изменяется от модуля стеклообразного полимера до модуля резины. В зависимости от физических свойств олигодиола и его химической активности лишь немного изменяются условия подготовки растворов реакционных композиций. Следует отметить, что полимеризацией в блоке не удалось получить качественного образца на основе полигексаметиленоксида, отличающегося от других использованных нами олигодиолов повышенной температурой плавления ( $65^{\circ}\text{C}$ ). ОДИ, синтезированный взаимодействием этого олигомера с ТДИ, характеризуется существенно более высокой вязкостью из всех исследованных систем, которая к тому же так быстро нарастала при добавлении катализатора, что реакционную композицию нельзя было вакуумировать. Поэтому блочные образцы получились с воздушными раковинами.

Существенно также, что высокомодульные полиизоциануратные полимеры, полученные по методу блочной полимеризации, очень хрупкие. Они растрескивались в процессе высокотемпературного отверждения и не выдерживали механической обработки. Присутствие в их объеме волокнистого каркасного наполнителя повысило их прочность, материалы выдерживают длительные механические нагрузки. Согласно кривым релаксации напряжения, в композиционных материалах при любых значениях  $E$  полностью сохраняется упругое поведение, характерное для полимерных стекол.

Полиизоциануратные композиционные материалы на основе высокопористых носителей могут быть использованы в производстве изделий, в которых без склейки, сварки и прочих методов соединения можно создать зоны с разной жесткостью и деформируемостью. Это могут быть валики, шестеренки, работающие бесшумно, амортизирующие прокладки, мембранны, опоры для различных приборов, например для радио- и видеотехники, бытовых приборов и устройств. Они могут быть использованы в обувной промышленности для создания комфортной обуви, в которой растягивающие нагрузки воспринимает ре-

зиноподобная часть материала, а сжимающие – жесткая часть. Возможны и другие нестандартные применения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матвеева Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2542.
2. 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.
3. Askadskii A.A. // Russian Polymer News. 1999. V. 4. № 1. P.34.
4. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. С. 32, 293.
5. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge Int. Sci. Publ., 2003.
6. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 829.
7. Askadskii A., Goleneva L. Macromol. Symp. Nano-Structures and Self-Assemblies in Polymer Systems. 1996. P. 9.
8. Аскадский А.А., Голенева Л.М. Международная конференция “Фундаментальные проблемы науки о полимерах”, 1997. С. 4.
9. 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.
10. 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.
11. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Казанцева В.В., Бычко К.А., Коврига О.В., Гайдук Т.В. // Пласт. массы. 1997. № 9. С. 7.
12. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Симонов-Емельянов И.Д., Максимова Е.В., Бычко К.А., Алмаева Е.С., Константинов К.В. // Пласт. массы. 2001. № 7. С. 21.
13. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Константинов К.В., Бычко К.А., Казанцева В.В. // Пласт. массы. 1999. № 4. С. 27.
14. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Киселева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Бычко К.А., Коврига О.В. // Пласт. массы. 2002. № 10. С. 34.
15. Аскадский А.А., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Шворак А.Е., Голенева Л.М. // Пат. 2061708. Россия // БИ. 1996. № 16.
16. Askadskii A.A., Goleneva L.M., Konstantinov K.V., Bychko K.A. // Russian Polymer News. 2001. V. 6. № 2. Р. 6.
17. Аскадский А.А., Константинов К.В., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 567.
18. Конусов Д.И., Жарков В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. Т. 5. № 1. С. 125.
19. Merten R., Braun D., Laurer G. // Kunststoffe. 1965. B. 55. № 4. S. 249.
20. Основы технологий переработки пластмасс / Под ред. Кулезнева В.Н., Гусева В.К. М.: Химия, 1995. С. 526.
21. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С.109, 209.

### Synthesis and Study of Controlled-Modulus Composites Based on Network Poly(isocyanurates)

A. A. Askadskii and L. M. Goleneva

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

**Abstract**—Polymer composites whose elastic modulus in compression can be arbitrarily regulated over the continuous range from 3 to 2000 MPa were synthesized. Network poly(isocyanurates) with a controlled chemical structure were used as binders. It was demonstrated that the strength properties inherent to these polymer networks can be fully preserved in the composite materials, if highly porous (with an open porosity of no less than 96%) gas-filled or fibrous synthetic materials are used as fillers. Within the entire range of  $E$  values on passing from polymer glass to rubber, the prepared materials demonstrate elastic behavior.