

УДК 541.64:547.553

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ И 2,4-ТОЛУИЛЕНДИОЦИАНАТА

© 2004 г. А. А. Аскадский, Л. В. Лучкина, К. А. Бычко, Л. М. Голенева, К. В. Константинов

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

Поступила в редакцию 03.03.2003 г.
Принята в печать 04.12.2003 г.

Методом блочной заливки получены и исследованы сетчатые полиизоциануратные полимеры на основе олигомерного полипропиленгликоля и 2,4-толуилендизоцианата. Блок отверженного материала не содержит промежуточных слоев и границ раздела, при этом модуль упругости блока плавно меняется по его длине. Изучена кинетика образования полимерных сеток, найдены оптимальные условия их формирования (температурный режим отверждения, время и полнота реакции). Рассмотрено влияние красителей, пигментов и катализаторов на свойства сеток.

ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы – получение и исследование градиентных полимерных материалов на основе олигомерного полипропиленгликоля (ППГ) и 2,4-толуилендизоцианата (ТДИ). Мы стремились получить материалы, модуль упругости и другие свойства которых менялись бы плавно в пределах образца (градиентные структуры). Ранее такие материалы синтезировали на основе других олигомерных продуктов [1–4].

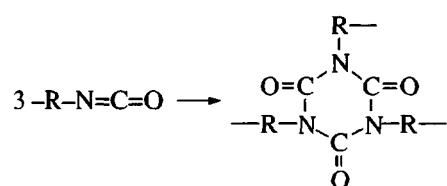
В работах [5, 6] было показано, что формирование градиентных материалов можно осуществить путем синтеза полимерных сеток, обладающих объемистыми химическими узлами сшивки и гибкими линейными цепочками, соединяющими эти узлы. Меняя концентрацию гибких цепочек в образце, можно добиться модуля упругости при комнатной температуре $2\text{--}2 \times 10^3$ МПа [7].

В настоящей работе методом блочной заливки получены сетчатые полиизоциануратные полимеры на установке, позволяющей осуществлять плавную прецизионную дозировку исходных компонентов, в результате чего химическое строение продукта отверждения плавно меняется по длине образца. Модуль упругости (одноосное сжатие при комнатной температуре) отверженных про-

дуктов изменялся в пределах 3 ГПа–3 МПа в различных точках образца.

В полимерных сетках короткие гибкие цепи на основе олигомерного полипропиленгликоля ($M = 2200$) были межузловыми. Олигопропиленгликоль использован для синтеза полиизоциануратных сеток впервые.

В основе синтеза сеток лежит реакция поликлотримеризации бифункционального мономера (дизоцианата) и олигомера с концевыми изоцианатными группами [8], в результате которой образуется структура с трехфункциональными изоциануратными циклами:

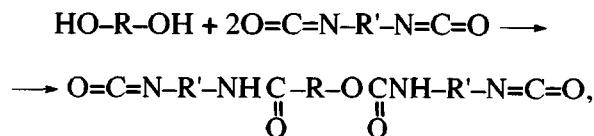


Химическое строение сетки зависит от соотношения жестких объемных тризоциануратных узлов и связывающих их гибких линейных фрагментов. Свойства продуктов определяются соотношением узлов и гибких цепей. Добавки различных красителей и пигментов позволили получить окрашенные градиентные материалы.

Таким образом, в работе решали следующие задачи:

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

– синтез нового продукта – олигоэфирдиизоцианата (ОЭЦ) из олигомерного полипропиленгликоля и ароматического 2,4-толуилендиизоцианата по реакции уретанообразования [9]:



где $\text{R} = (-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$;



– исследование полициклотримеризации ОЭЦ с ТДИ с переменным соотношением реагентов с целью формирования сетчатых материалов с различным модулем упругости;

– получение градиентных материалов на основе ОЭЦ и ТДИ в виде пластин с непрерывно меняющимся модулем упругости и другими свойствами (плотность, твердость) по длине образца;

– подбор красителей, выполняющих одновременно функцию катализатора;

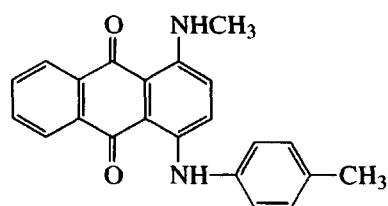
– исследование модуля упругости и плотности полученных материалов и выявление влияния условий отверждения на эти свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали олигомерный каучук с концевыми гидроксильными группами – ППГ (“Bayer”, $M = 2200$, гидроксильное число 56.7 мг КОН/г, $n = 1.4500$, содержание влаги менее 0.03%). ОЭЦ синтезировали по известной методике [1]. Процесс проводили до окончания реакции между изоцианатными группами ТДИ и гидроксильными группами каучука. За реакцией следили методом ИК-спектроскопии по интенсивности полос 2280 cm^{-1} [5, 6] и по полосам гидроксильных групп $3500-3600 \text{ cm}^{-1}$. Образование уретановых групп оценивали по полосам $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$ [9].

Предварительно получали две композиции – “жесткую” и “эластичную”. Первая содержала избыточное количество ароматического диизоцианата, а вторая – значительный избыток ОЭЦ. В смесь вводили комплексный катализатор, приготовленный смешением диметилбензиламина (ДМБА) с эпоксидным олигомером ЭД-22. В других случаях в качестве катализатора одновременно красителя в реакционную смесь вводили

судан синий Г, содержащий в своей структуре вторичные аминогруппы [10]:



За счет этого технологический процесс получения окрашенных материалов по методу блочной заливки сократился на стадию приготовления комплексного катализатора.

Отверждение композиции осуществляли ступенчатым нагревом от 40°C до максимальной температуры 200°C , при которой деструкция еще не наступает, а степень конверсии достигает $\approx 100\%$. Из отверженного макрообразца вырезали микрообразцы, которые подвергали дальнейшим испытаниям.

Модуль упругости определяли по кривым одноосновного сжатия образцов размером $0.7 \times 0.7 \times 0.9 \text{ см}$, измеренным на приборе Дубова–Регеля [11]. Скорость деформации составляла $8.66 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, опыты проводили до предельной деформации 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что понижение концентрации изоцианатных групп по данным ИК-спектроскопии можно наблюдать уже при комнатной температуре (рис. 1). Конверсия изоцианатных групп 10–20% достигалась в течение 1 ч. Для увеличения скорости реакции проводили ступенчатый нагрев реакционной смеси до 200°C с интервалом 20°C . При этом конверсия достигает 100%. Концентрация комплексного катализатора составила 0.2–0.6 мас. % при мольном соотношении ДМБА : ЭД-22 = 1 : 20.

При содержании ТДИ 3.8 мас. % 100%-ная конверсия достигается при 100°C , а при содержании ТДИ 50 мас. % – при 200°C (рис. 2).

Побочные реакции также изучали методом ИК-спектроскопии. Найдено, что в образовавшихся полимерах отсутствуют полосы, характерные для аллофанатных структур ($1280, 1310 \text{ cm}^{-1}$) [12], димерных структур ($1380, 1780 \text{ cm}^{-1}$), мочевинных (1550 cm^{-1}) и карбодиимидных связей ($2125-2145 \text{ cm}^{-1}$) [13, 14], а также для линейных

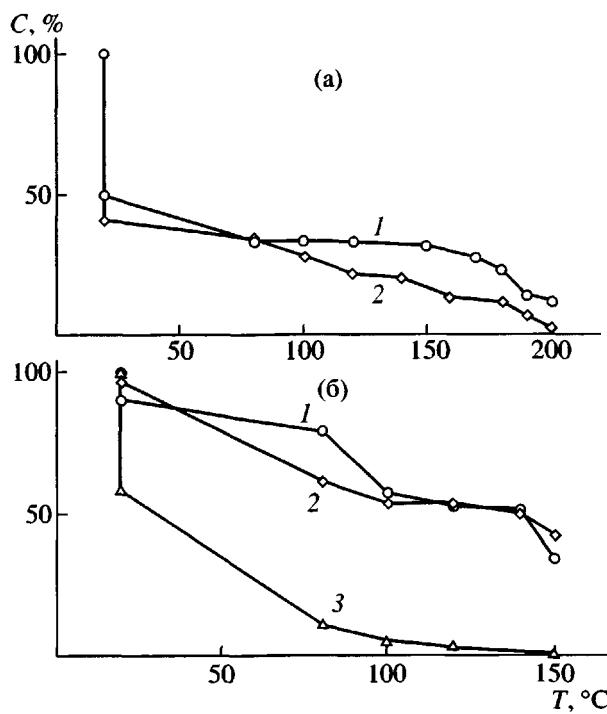


Рис. 1. Изменение доли изоцианатных групп С при циклотримеризации смеси ОЭЦ с ТДИ при содержании последнего 50 (а) и 3.8 мас. % (б) при ступенчатом подъеме температуры от 40 до 200°C. Величина температурной ступени составляла 20°C, время отверждения на каждой температурной ступени 5 (а) и 2 ч (б). Содержание катализатора ДМБА : ЭД-22 в мольном соотношении 1 : 20 в реакционной композиции составляло 0.35 (1) и 0.5 мас. % (2) (а), а также 0.1 (1), 0.05 (2) и 0.2 мас. % (3) (б).

амидных структур (1660 cm^{-1}) [14]. Следовательно, взаимодействие между уретановыми и изоцианатными группами в выбранных условиях не идет. Было установлено, что при $160\text{--}180^\circ\text{C}$ практически не меняется содержание изоциануратных циклов и остаточных изоцианатных групп.

Следует отметить, что в интервале $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в образцах, отверженных на воздухе, продукт темнеет и становится непрозрачным вследствие окислительных процессов при повышенном содержании ТДИ, но плотность и модуль упругости при этом не меняются. При использовании TiO_2 отмечено незначительное увеличение плотности полученных материалов (рис. 3), а модуль упругости в данном случае не изменялся.

Исследование механических свойств полученных градиентных материалов показало, что модуль упругости в них плавно менялся вдоль образца, не содержащего границ раздела и промежуточ-

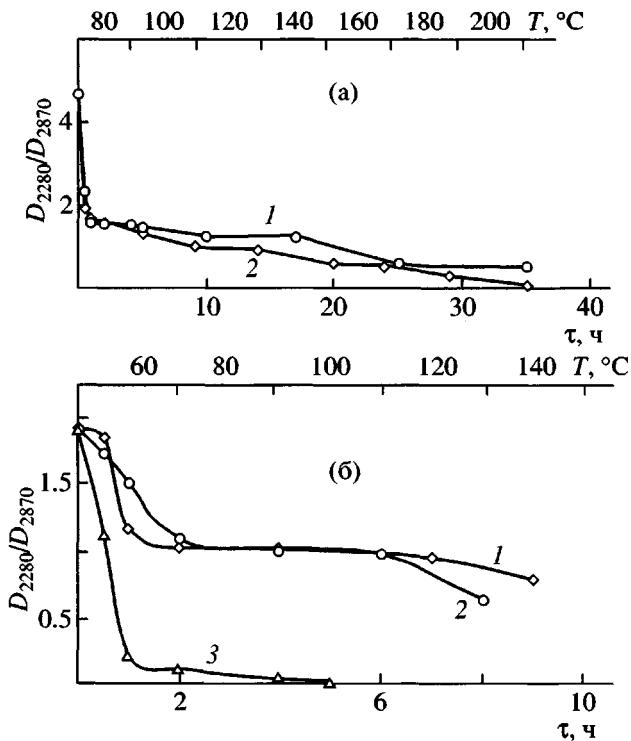


Рис. 2. Изменение отношения D_{2280}/D_{2870} в зависимости от времени отверждения τ при ступенчатом подъеме температуры смеси ОЭЦ с ТДИ при содержании последнего 50 (а) и 3.8 мас. % (б). Содержание катализатора в реакционной композиции составило 0.35 (1) и 0.5 мас. % (2) (а), а также 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 мас. % (3) (б). Полоса D_{2280} относится к изоцианатным группам, полоса D_{2870} – к алкильным.

ных слоев. Такое изменение свойств достигнуто вследствие плавного изменения химического строения полимера вдоль образца. На рис. 4 показано изменение модуля упругости в зависимости от состава композиции или от длины макрообразца, так как состав плавно меняется по его длине, при этом наблюдается переход от резины к пластмассе и наоборот. Как видно, увеличения значений модуля упругости полученных образцов можно достичь при повышении содержания ТДИ в исходной реакционной композиции. Но, как показал эксперимент, максимальная концентрация ТДИ не должна превышать 60 мас. %, поскольку это может привести к быстрому отверждению смеси.

Для окрашенных градиентных полимерных материалов были получены результаты, представленные в таблице. Здесь та же закономерность – при увеличении содержания ТДИ в реакционных композициях значения модуля упругости за-

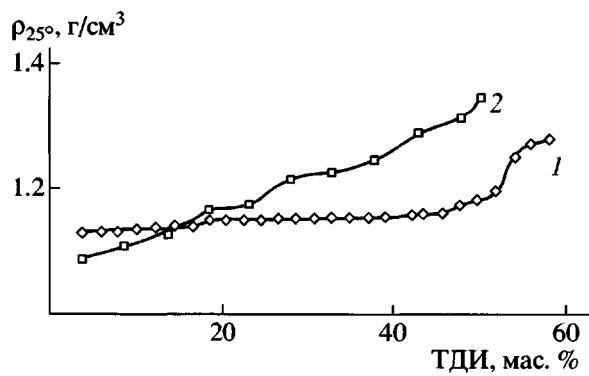


Рис. 3. Зависимость плотности микрообразцов, вырезанных из полностью отверженного макрообразца, от содержания ТДИ в его смеси с ОЭЦ. Исходное содержание ТДИ в реакционной смеси 60 (1) и 50 мас. % (2). $[\text{TiO}_2] = 0$ (1) и 5 мас. % (2).

метно возрастают. Видно небольшое повышение модуля упругости в зависимости от применяемых красителей или пигментов в сравнении с неокрашенным образцом. Такой факт может быть полезен в плане достижения более высокого модуля упругости полимерных материалов без увеличения при этом концентрации ТДИ, что при блочной заливке может привести к быстрому гелеобразованию, что крайне нежелательно. Для представленных в таблице образцов конечная температура отверждения составила 180°C, про-

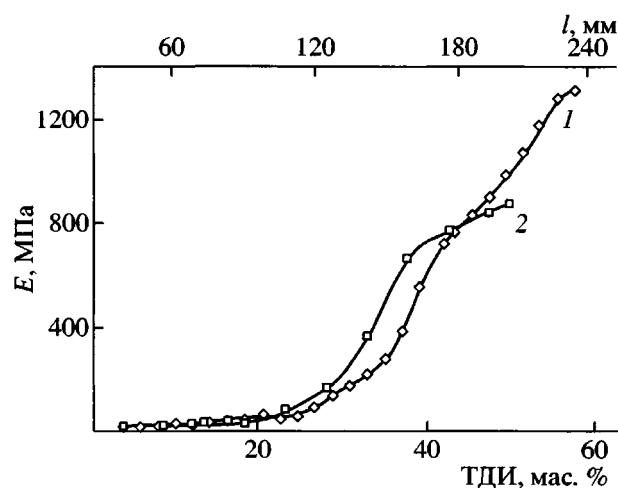


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E от содержания ТДИ в его смеси с ОЭЦ (1) и от длины образца l (2) в полимерном материале, полученном по методу блочной заливки. [ТДИ] = 60 (1) и 50 мас. % (2). $[\text{TiO}_2] = 0$ (1) и 5 мас. % (2).

должительность процесса при данной температуре – 5 ч.

Итак, в работе показана возможность получения полимерных градиентных материалов, у которых модуль упругости плавно меняется в пределах образца. Найдено, что в качестве катализатора реакции полициклогермизаций и одновременно красителя для получения окрашенных градиент-

Характеристики окрашенных отверженных образцов, полученных на основе олигомерного полипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата. Испытание образцов проводили при комнатной температуре

Пигменты, красители	Содержание, мас. %	Значения модуля упругости и плотности образцов, полученных при содержании ТДИ в реакционной композиции					
		3.8%		33%		50%	
		E , МПа	ρ , г/см³	E , МПа	ρ , г/см³	E , МПа	ρ , г/см³
Без красителя	0	5.50	1.1005	284	1.1338	814	1.2000
Пигмент красный 5С	3	7.01	1.2655	286	1.1432	878	1.2719
Пигмент голубой	3	6.70	1.1661	280	1.2719	851	1.2868
TiO_2	5	5.0	1.1014	249	1.1834	854	1.2340
Судан синий Г	3	7.32	1.1984	287	1.2180	921	1.3174
Пигмент коричневый	3	5.60	1.1105	184	1.1337	1031	1.1861
Пигмент желтый светопрочный	3	5.80	1.2655	250	1.1827	935	1.5284
Краситель жирорастворимый темно-красный 5С	3	5.96	1.3490	655	1.1242	655	1.1600
Сажа К 354	2	4.70	1.1710	1023	1.2793	1023	1.3709

ных образцов можно применять краситель – сурдан синий Г.

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., Симонов-Емельянов И.Д., Максимова Е.В., Бычко К.А., Алмаева Е.С., Константинов К.В. // Пласт. массы. 2001. № 7. С. 21.
3. Askadskii A., Goleneva L. Macromol. Symp. "Nano-Structures and Self-Assemblies in Polymer Systems". 1996. V. 106. P. 9.
4. Аскадский А.А., Константинов К.В., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 567.
5. 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.
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. Askadskii A.A., Goleneva L.M., Konstantinov K.V., Bychko K.A. // Russian Polym. News. 2001. V. 6. № 2. P. 6.
8. Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
9. Райт П., Камминг А. Полиуретановые покрытия. Л.: Химия, 1973.
10. Лаптев Н.Г., Богословский Б.М. Химия красителей. М.: Химия, 1970.
11. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коерига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
12. Копусов Л.И., Жарков В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. Т. 5. № 1. С. 125.
13. Merten R., Braun D., Laurer G. // Kunststoffe. 1965. B. 55. № 4. S. 249.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

Synthesis, Structure, and Properties of Polymeric Materials Based on Oligomeric Poly(propylene glycol) and 2,4-Tolylene Diisocyanate

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

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

Abstract—Network poly(isocyanurates) based on oligomeric poly(propylene glycol) and 2,4-tolylene diisocyanate were prepared by the technique of block pouring and investigated. It was shown that the block of the cured material lacks intermediate layers and interfaces, with the elastic modulus of the block smoothly varying along its length. The kinetic features of formation of polymer networks were studied, and the optimal conditions of their synthesis were determined (temperature, time, and completeness of the cure reaction). The effect of dyes, pigments, and catalysts on the properties of networks is considered.