

УДК 541.64:539.2

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНИЗОЦИАНУРАТОВ

© 2006 г. Л. В. Лучкина, А. А. Аскадский, О. В. Афоничева

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

Поступила в редакцию 28.03.2006 г.  
Принята в печать 17.04.2006 г.

Методом реакционного формования с использованием реакций полициклотримеризации и миграционной полимеризации получены и исследованы сетчатые армированные полиуретанизоциануратные материалы на основе олигомерного полипропиленгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата и диамина. Измерены твердость по Бринеллю и рассчитаны модули упругости по значениям твердости материалов, которые соответственно изменяются от 0.95 до 5.62 кг/мм<sup>2</sup> и от 156 до 2559 МПа. Найдены оптимальные условия формирования сеток (температурный режим формования, давление, продолжительность и полнота реакции), оценено влияние армирующего материала на указанные свойства полученных полимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы – получение и исследование армированных одномодульных полиуретанизоциануратных (ПУИЦ) полимерных материалов на основе полизоциануратов (ПИЦ) и ПУ. Известно, что ПУ обладают превосходной износостойкостью и применяются в самых различных областях техники и в быту. Сетчатые ПИЦ имеют малую износостойкость, но при использовании тех же компонентов и в тех же пропорциях, что для получения ПУ, характеризуются повышенным модулем упругости и прочностью. В связи с этим в данной работе сделана попытка совместить ценные качества ПУ и ПИЦ, которые могут содержаться в одном и том же образце, но в разных соотношениях. Материалы получали, используя реакции полициклотримеризации и миграционной полимеризации. В качестве усиливающих наполнителей применяли углеткань и углеленту. Материалы хорошо механически обрабатываются, в результате чего были получены различные шестерни, работающие практически бесшумно из-за податливых зубьев с хорошим зацеплением. Ранее такие материалы синтезировали на основе полизоциануратов [1–4].

В работе детально исследована твердость материалов на основе ПУ и ПИЦ, оценено влияние соотношения реагентов на свойства и получены мате-

риалы с регулируемыми механическими характеристиками. Модуль упругости таких материалов может принимать значения 156–2559 МПа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерного связующего использовали сетчатые ПУИЦ регулируемого состава на основе полипропиленгликоля (ППГ), полиэфируретандиизоцианата (ПЭУД), 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и диамина ди(3-хлор-4-аминофенил)метана.

Для получения армированных одномодульных образцов применяли волокнистый углеродный материал на основе гидратцеллюлозных волокон (углеткань марки УВИС-Т, УВИС-ТМ/4) и волокнистый углеродный материал на основе ацетатцеллюлозы (углелента) [5]. Марки ткани отличались многослойностью и, следовательно, толщиной. УВИС-Т – саржа толщиной 0.5 мм, УВИС-ТМ/4 – полотно многослойное толщиной 2.0 мм.

На первой стадии синтеза ПУИЦ-материалов получали олигоэфирдиизоцианат (ОЭЦ – макродиизоцианат) по известной методике [1]. Для этого 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%). Процесс проводили до завершения реакции между изоцианатными группами ТДИ и гидроксильными группами каучука. Реакцию изучали методом

E-mail: lara.luch@mail.ru (Лучкина Лариса Владимировна).

ИК-спектроскопии по интенсивности полос  $2280\text{ cm}^{-1}$  [6] и по полосам гидроксильных групп  $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ . За образованием уретановых групп следили по полосам  $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  [7]. Содержание изоцианатных групп оценивали по реакции их с дигидрофталевым ангидридом, избыток которого оттитровывали кислотой [8]. Как показали данные потенциометрического титрования, их количество в ходе синтеза ОЭЦ ( $T = 70^\circ\text{C}, 5\text{ ч}$ ) снижается почти в 2 раза с 10.1 до 4.7% [9]. Вместо ОЭЦ применяли также ПЭУД ( $M = 3800$ ), сокращая таким образом технологию синтеза материалов на одну стадию – стадию получения ОЭЦ из ППГ. На второй стадии макродизоцинат (ОЭЦ или ПЭУД) смешивали с переменным количеством ТДИ (для получения ПИЦ-композиций) и с ди(3-хлор-4-аминофенил)метаном (для получения ПУ-композиции), которые затем смешивали между собой также в различном соотношении. В некоторых случаях для более равномерной окраски полученных образцов в композиции вводили расчетное количество технического углерода (марка П 803). Начальная концентрация ТДИ в его смеси с ОЭЦ в ПИЦ-композиции составила 60 мас. %. Изменяя соотношение форполимера, ТДИ и диамина, получали материалы с разным значением модуля упругости.

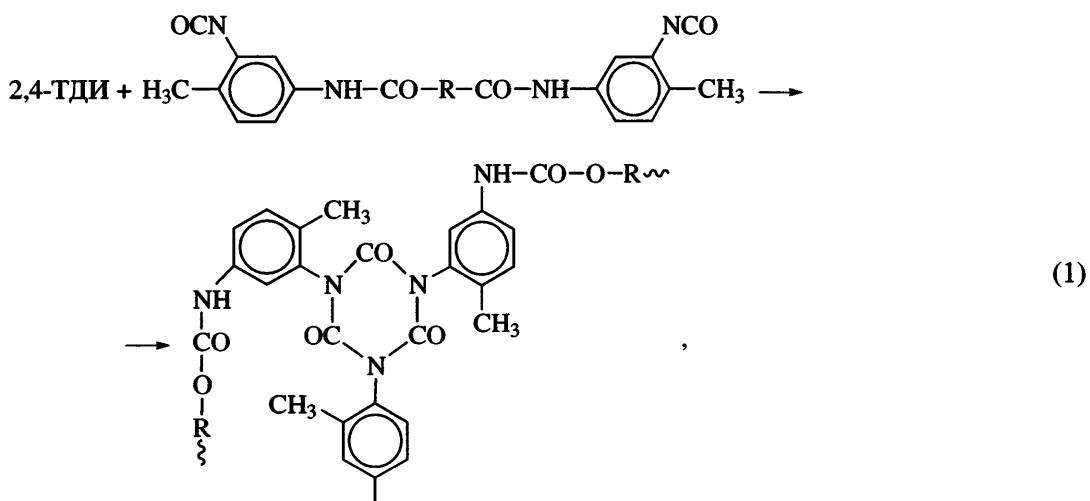
Этими композициями пропитывали армирующий материал, отверждали в течение суток при комнатной температуре и затем проводили процесс предполимеризации при  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Из предварительно отверженного материала вырубали заготовки диаметром 2–2.4 см. Формование изделий завершается на стадии горячего прессования [10]. Варьируя температуру, давление и время, а также учитывая технологию синте-

за ПУ [11], устанавливали оптимальные режимы прессования пропитанных заготовок (по 2–8 штук, в зависимости от толщины изделия) в материал нужной конфигурации: удельное давление от 110–120 кг/см $^2$ , температура прессования  $140\text{--}150^\circ\text{C}$ , время из расчета 2–3 минуты на 1 мм изделия. В таких условиях деструкция полимеров еще не наступает, а степень конверсии изоцианатных групп достигает ~100%.

Испытания на твердость по Бринеллю проводили на твердомере ТП-1 путем вдавливания стально-го шарика диаметром 4.95 мм с постоянной скоростью деформации [12]. Деформирование прекращали в тот момент, когда нагрузка на испытуемый образец достигала заданной величины. Эту величину выбирали в диапазоне 0.5–48.5 кг. Замеры глубины вдавливания производили двумя индикаторами часового типа. При испытаниях нагрузку и диаметр шарика выбрали с таким расчетом, чтобы диаметр отпечатка был в пределах  $(0.25\text{--}0.5)D$  ( $D$  – диаметр шарика). Время выдержки под нагрузкой составляло 1 мин. Суммарная глубина, на которую проникает индикатор в период деформации и статической выдержки, характеризует твердость испытуемого образца. Выполняли по четыре–пять замеров в разных местах по всему диаметру образцов с двух сторон.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

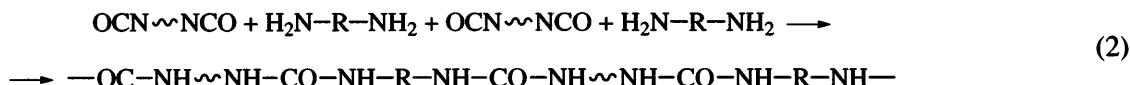
Реакция полициклотримеризации изоцианатных групп проходила в присутствии комплексного катализатора, приготовленного смешением диметилбензиламина (ДМБА) с эпоксидным олигомером ЭД-22 в мольном соотношении 1:20 [3]:



где  $R = \left(-O-CH_2-\underset{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-}{\overset{\text{CO}}{\underset{\text{O}}{\text{R}}}}\right)_n$ .

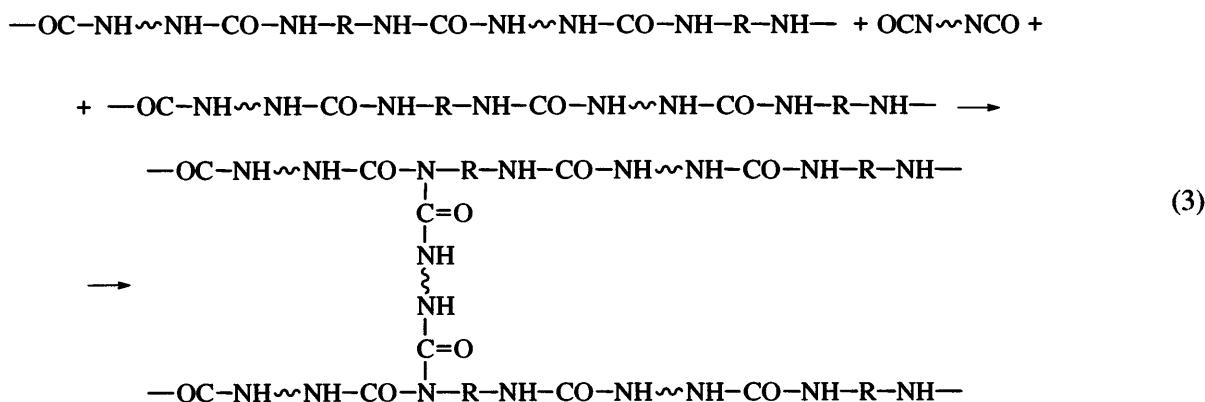
В свою очередь при взаимодействии макродиизоцианата OCN~NCO и диамина вначале получали линейные полиуретанмочевины, что

подтвердили данные спектроскопического анализа по интенсивности полосы 1550 см<sup>-1</sup> [11]:



Избыток макродиизоцианата, не вошедшего в реакцию вызывал сшивку цепей. Макродиизоцианат при температуре выше 100°C присоединялся по предварительно образовавшимся мочевинным

связям, которые являются достаточно реакционноспособными по отношению к изоцианатным группам [11]. В результате этого в сшитых каучуках появлялся еще один тип связи – биуретовый:



Методом ИК-спектроскопии в образовавшихся полимерах обнаружено также присутствие полос, характерных для аллофанатных структур (1310 см<sup>-1</sup>) [6]. Это свидетельствует о том, что при повышении температуры до 120–140°C в выбранных условиях вполне вероятна также реакция между уретановой группой и изоцианатом.

Реакции взаимодействия мочевины и уретановой группы с изоцианатом протекают медленно (5–6 ч), но удобны тем, что требуют повышенной температуры (140–150°C), которая используется при синтезе ПИЦ в промышленных условиях.

Полученные армированные материалы были испытаны на твердость по Бринеллю и рассчитаны их модули упругости.

В таблице представлены характеристики композиционных одномодульных ПУИЦ полимерных материалов. Твердость по Бринеллю ( $H_B$ ) вычисляли по формуле

$$H_B = \frac{P \times 100}{\pi D h}, \quad (4)$$

где  $P$  – нагрузка (кг),  $D$  – диаметр шарика (мм),  $h$  – разница между показателями верхнего и нижнего индикаторов (мм).

Модуль упругости материалов рассчитывали исходя из данных по измерению твердости по формуле Герца

$$E = \frac{3 \times 3F}{16h^{3/2} R^{1/2}} \quad (5)$$

Здесь  $h$  – глубина (м), на которую проникал сферический индикатор,  $R$  – радиус индикатора (м),  $F$  – сила вдавливания (Н).

Наблюдается некоторое различие в показателях твердости и значениях модулях упругости с двух сторон образцов (таблица), что объясняется следующим: каждый слой мог иметь различную степень наполнения, а при прессовании заготовки с меньшей степенью наполнения могли оказаться

## Характеристики армированных полиуретаноизоуратных полимерных материалов

Образец, №	ПИЦ : ПУ	ОЭЦ на основе	Твердость по Бринеллю* $H_B$ , кг/мм <sup>2</sup>	Модуль упругости* $E$ , МПа	Носитель	
					тип, марка	количество слоев
1	80 : 20	ППГ	2.01/2.14/2.075	647.4/688.3/639.6	Углелента	8
2	80 : 20	ППГ	4.82/4.82/4.82	1946.7/1946.7/1946.7	УВИС-22-Р	8
3	80 : 20	ПЭУД	3.06/2.90/2.98	1154.5/1059.5/1104.9	УВИС-ТМ/4	2
4	80 : 20	ППГ	4.29/3.49/3.89	1726.2/1392.8/1544.6	УВИС-ТМ/4	2
5	50 : 50	ПЭУД	6.41/4.82/5.62	3576.3/1946.7/2559.0	УВИС-22-Р	8
6	40 : 60	ПЭУД	3.22/3.22/3.22	1264.3/1264.3/1264.3	УВИС-22-Р	8
7	60 : 40	ПЭУД	4.29/4.82/4.56	1946.7/2217.7/2074.9	УВИС-22-Р	7
8	80 : 20	ПЭУД	3.76/4.29/4.03	1544.6/1726.2/1631.3	УВИС-22-Р	8
9	50 : 50	ППГ	4.02/4.02/4.02	1544.6/1544.6/1544.6	УВИС-22-Р	7
10	20 : 80	ППГ	0.84/1.05/0.95	126.1/200.3/156.13	УВИС-22-Р	7

Примечание. Образцы 6 и 7 содержали 2 мас. % технического углерода.

\* Первая цифра – данные для первой стороны, вторая – для второй, третья – среднее значение.

с одной из сторон образцов. Дело в том, что пропитанные заготовки ткани или ленты проходили предварительный процесс сушки при комнатной температуре в вертикальном положении. В этот момент часть композиции могла стекать к краям ткани и тем самым влиять на степень наполнения в различных точках носителя.

Из таблицы видно, что твердость по Бринеллю и модуль упругости, рассчитанный по значениям твердости, уменьшаются с увеличением ПУ-составляющей в армированном материале при использовании одной и той же марки носителя (УВИС-Т-22-Р) (образцы 2, 9, 10) независимо от состава ОЭЦ (будь то ОЭЦ на основе ППГ или же ПЭУД). Отметим, что на указанные характеристики также влияет марка носителя при одном и том же составе композиции. Например, при использовании углеленты модуль упругости практически в 3 раза меньше, чем при использовании углекордии УВИС-Т-22-Р (образцы 1 и 2). Материалы, полученные на основе ППГ при соотношении ПИЦ:ПУ = 80:20, имеют более высокие показатели твердости и модуля упругости, чем образцы, полученные на основе ПЭУД (образцы 3 и 4). При соотношении ПИЦ:ПУ = 50:50 эти показатели ниже, чем при использовании ПЭУД. Модуль упругости в данном случае практически на 1000 МПа меньше (образцы 5 и 9). Установлено,

что количество слоев в армированных материалах также влияет на твердость и модуль упругости. С увеличением количества слоев углекордии наблюдается незначительное повышение этих показателей.

## 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. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С 569.
4. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Константинов К.В., Голенева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 763.
5. Углеродные волокна и композиты. М.: Научно-производственный центр УНИКОМ, 2006.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Райт П., Камминг А. Полиуретановые покрытия. Л.: Химия, 1973.

8. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
9. Лучкина Л.В., Аскадский А.А., Бычко К.А // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 8. С. 1361.
10. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Голенева Л.М., Киселева Т.И., Бычко К.А. Электронный журнал "Исследовано в России". 2004. Т. 69. С. 751. 2004 г. <http://zhurnal.apr.relarn.ru/articles/2004/069.pdf>.
11. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970.
12. Архангельский Б.А. Пластические массы. Л.: Гос. союзное изд-во судостроительной пром-сти. 1961.

## Synthesis, Structure, and Properties of Reinforced Polymeric Materials Based on Poly(urethane-isocyanurate)s

**L. V. Luchkina, A. A. Askadskii, and O. V. Afonicheva**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: lara.luch@mail.ru*

**Abstract**—Reinforced network poly(urethane-isocyanurate) materials based on oligomeric poly(propylene glycol), tolylene 2,4-diisocyanate, and a diamine were obtained and studied. The materials were prepared through reaction injection molding using polycyclotrimerization and migration polymerization reactions. The Brinell hardness was measured, and the elastic moduli were calculated from the hardness values of the materials. These characteristics vary from 0.95 to 5.62 kg/mm<sup>2</sup> and from 156 to 2559 MPa, respectively. The optimal conditions for network formation (molding temperature regime, pressure, reaction time, and conversion) were determined, and the effect of a reinforcing material on the above properties of the polymers was estimated.