

УДК 541.64:539.3

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕНДИОЛОВОГО КАУЧУКА

© 2008 г. А. А. Аскадский, Л. М. Голенева, К. А. Бычко, О. В. Афоничева

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

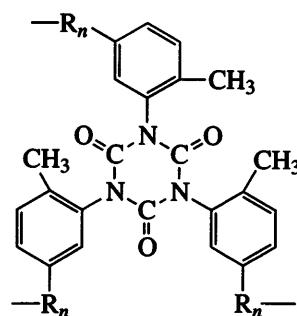
Поступила в редакцию 28.03.2007 г.  
Принята в печать 17.10.2007 г.

С применением полибутадиендиолового каучука и дифенилметандизоцианата получены градиентные конструкционные материалы на основе полиизоциануратных полимеров, в которых модуль упругости можно произвольно регулировать в непрерывном диапазоне от 3 до 2000 МПа. Материалы могут быть синтезированы как методом блочной полимеризации (заливкой в формы), так и в виде композиционных материалов с наполнителями любого типа – высокопористых “податливых”, не влияющих на механические свойства полимерной матрицы, и армирующих – углекоркани и стеклоткани. Исследованы закономерности изменения основных свойств; показано, что во всем интервале модулей упругости при переходе от стекла к резине полученные материалы сохраняют упругое поведение, свойственное полимерным стеклам, а не вязкоупругое поведение, характерное для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

В результате предварительных теоретических разработок и последовавших затем многолетних экспериментальных исследований в ИНЭОС РАН на основе частосетчатых полиизоциануратных полимеров получено новое поколение полимерных материалов. Основной отличительной особенностью этих материалов является возможность произвольно плавно или ступенчато регулировать их упруго-деформационные свойства от мягких резин до жесткой пластмассы в пределах одного и того же образца или изделия, не прибегая к традиционным методам соединения разнородных деталей в единую конструкцию. Это значит, что основную характеристику жесткости таких материалов – модуль упругости при сжатии  $E$  можно изменять от 2–3 до 2000 МПа. При любых значениях  $E$  материалы сохраняют упругое поведение в широком интервале температур, примерно от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+120\text{--}140^{\circ}\text{C}$ . В такой же последовательности меняются и другие физико-механические свойства, определяемые химической структурой полимера, – твердость, плотность, показатель преломления и другие.

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

В основе синтеза градиентных полиизоциануратных полимеров лежит реакция полициклотримеризации, приводящая к образованию изоциануратных циклов с примыкающими к нему атомами углерода бензольных колец, соединенных через уретановые группы с гибкими цепочками регулируемой длины  $R_n$ :



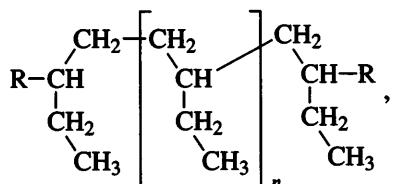
Подобная структура молекулярной сетки и обуславливает специфичность упругого поведения полиизоциануратных полимеров, что подробно обсуждено в работах [1–4].

При полном отверждении только путем регулирования количественного соотношения гибких межузловых фрагментов и объемистых полиизоциануратных циклов удалось достичь произволь-

ной вариации упруго-деформационных свойств образующейся полимерной сетки. На практике такое регулирование структуры и свойств получаемых полимерных материалов создается изменением количественного соотношения реагирующих компонентов (олигомерного диола или его производного и ароматического диизоцианата) в исходной реакционной композиции.

Исходными продуктами для синтеза сетчатых полиизоциануратных полимеров ранее служили олигомерные силоксаны [5, 6] или алифатические олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами [7–11] и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) в качестве диизоцианатного компонента.

В настоящей работе в целях дальнейшего изучения влияния химической структуры полиизоциануратов на их свойства и расширения возможностей практического применения для синтеза градиентных полимерных материалов в качестве олигомерного компонента с концевыми гидроксильными группами использован гидрогенизованный 1,2-бутадиендиоловый каучук (БК), структура которого принципиально отлична от структуры алифатических олигоэфиров:



где  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

С одной стороны, в молекуле гидрогенизированного БК отсутствует простая эфирная связь, повышающая гибкость олефиновых цепочек в олигоэфирдиолах; с другой стороны, разветвленная структура олефиновой цепи гидрогенизированного БК, создавая заторможенность тепловому вращению макромолекулы [12], может еще больше снизить ее гибкость. Оба фактора наряду со сравнительно невысокой величиной молекулярной массы, которую имел БК, могут проявиться в изменении упруго-деформационных свойств полученных полимерных материалов, что и явилось главным интересом проведенных исследований.

Ранее в работах [9, 10] на примере полипропиленгликоля показано, что при значениях  $M > (1.0 - 1.2) \times 10^3$  дальнейшее повышение ММ (например,

$2.2 \times 10^3$ ) заметно влияет на изменение величины модуля упругости лишь у резиноподобных образцов. С увеличением ММ полипропиленгликоля модуль упругости самого эластичного сетчатого образца полиизоцианурата снижается от 2.0 МПа (при  $M = 1025$ ) до 0.5 МПа (при  $M = 2025$ ), т.е. в 4 раза.

Помимо 2,4-ТДИ исследована возможность использования в качестве диизоцианатного компонента для синтеза градиентных полиизоциануратных материалов симм-дифенилметандиизоцианата (МДИ). Известно [13], что МДИ является слабым лакrimатором по сравнению с высокотоксичным ТДИ, поскольку имеет температуру плавления выше комнатной и, кроме того, менее летучий. Поэтому он проявляет лишь слегка раздражающее воздействие на слизистые оболочки глаз. Введение МДИ в практику имеет важное значение с точки зрения снижения профессиональной опасности, связанной с производством и переработкой полиизоциануратных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных продуктов для синтеза полиизоциануратных градиентных материалов были использованы следующие.

БК фирмы “NISSO-PB Products Gude of NISSO” с  $M = 1220$ ,  $\rho = 0.9 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\eta^{45} = 1900 \text{ мПа с}$ , содержанием ОН-групп 1.7%, с  $T_{\text{крис}} = 10^\circ\text{C}$ , влажностью 0.05%. Потеря летучих при вакуумировании 0.26%,  $n_D^{30} = 1.5121$ .

МДИ с  $M = 250$ ,  $T_{\text{пл}} = 40^\circ\text{C}$  (по лит. данным [13]  $T_{\text{пл}} = 40 - 41^\circ\text{C}$ ),  $n_D^{50} = 1.5930$  (по лит. данным [13] 1.5906). Содержание изоцианатных групп 33.1 мас. %.

Модифицированный *n,n'*-дифенилметандиизоцианат (ММДИ) – продукт взаимодействия 1 моля полиэфирполиола с 4.4 моля МДИ.  $T_{\text{пл}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1.2 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\eta^{45} = 1230 \text{ мПа с}$ ,  $n_D^{30} = 15610$ . Содержание изоцианатных групп 19 мас. %.

Свойства ТДИ и используемых в качестве высокопористых носителей пенополиуретана ППУ-Э и синтепонов описаны в работах [8, 14–16].

Углеродный волокнистый материал на основе гидратцеллюлозных волокон (УВИС-Т, Научно-

производственный центр “УВИКОМ”), не растворимый в воде и органических растворителях, устойчив к действию кислот и щелочей, не взрывоопасен, не токсичен.

При синтезе полиизоциануратных полимеров для исследования их свойств в зависимости от химического строения полимерной сетки, определяемой соотношением полиизоциануратных циклов и гибких связывающих цепочек, сначала получали одномодульные образцы. Для этого готовили серию композиций, в которых постепенно изменяли количественное соотношение олигодиола и дизоцинатного компонента, постепенно увеличивая содержание последнего, и каждую отверждали до полного прохождения реакции, контролируемой путем экстракции и методом ИК-спектроскопии, как это описано в работе [8].

В зависимости от назначения градиентные материалы синтезировали или методом полимеризации в массе, описанной в работах [7, 8], или в виде композиционных материалов, перерабатываемых затем в изделия горячим прессованием [16, 18]. Во всех случаях полиизоциануратные полимеры получали в две стадии.

На первой стадии взаимодействием олигодиола с эквимолекулярным количеством дизоцината синтезировали олигоэфирдизоцинат (ОДИ) с концевыми дизоцианатными группами, сохраняющими свою функциональность в реакциях циклотримеризации. На второй стадии ОДИ в присутствии комплексного эпоксиаминного катализатора взаимодействовало с произвольно регулируемым избыточным количеством дизоцианата, в результате чего образовывалась структура, содержащая объемистые полиизоциануратные циклы с соответствующими развязками (показанные выше), соединенные олигомерными цепочками, имеющими структуру исходного олигодиола.

Поскольку олигомерный бутадиеновый каучук обладал изначально существенно более высокой вязкостью по сравнению с применяемыми ранее олигодиолами, например сополимером ПФ-ОП-15 [8] или полипропиленгликолями [11], синтез ОДИ на первой стадии взаимодействия БК с дизоцианатами сопровождался еще большим возрастанием вязкости и резким понижением текучести продукта. Это технологически затруднило проведение следующей стадии поликлотри-

меризации при получении градиентных полиизоциануратов в виде монолитных блоков. Поэтому нами был осуществлен также и другой возможный способ синтеза полиизоциануратных полимеров, так называемый экспресс-метод, применяемый в химии полиуретанов [17]. По такому методу БК после высушиивания вакуумированием (1.3 кПа, 120–130°C, в течение 1–2 ч) смешивали с комплексным эпоксиаминным катализатором из расчета 0.05–0.25 мас. ч. по отношению к вводимому затем ароматическому дизоцианату и добавляли заданное количество дизоцианата в виде расплава. После быстрого тщательного перемешивания композиции вакуумировали при 75–80°C не более 15 мин и заливали в разогретую до той же температуры форму. Отверждение проводили путем постепенного ступенчатого нагревания от 80 до 180°C.

Для синтеза полиизоциануратных материалов в виде монолитных блоков с непрерывным градиентом свойств по длине блока была создана установка, позволяющая в ходе заливки реакционной композиции в соответствующую форму непрерывно и плавно изменять ее состав по высоте, варьируя соотношение реагирующих компонентов. Установка состоит из двух нагреваемых с помощью водяных рубашек вертикальных дозаторов. В один заливали так называемую “эластичную” композицию, представляющую собой смесь БК и дизоцианата в эквимольном соотношении (или ОДИ). Во втором дозаторе находилась смесь БК (или ОДИ) с необходимым максимальным содержанием дизоцианата (“жесткая” композиция). В обе композиции, как обычно, предварительно вводили эпоксиаминный катализатор. Из дозаторов композиции сливались одновременно в смеситель шnekового типа, также обогреваемый через водянную рубашку.

Установка<sup>1</sup> сконструирована таким образом, что в процессе заливки соотношение скоростей подачи обеих композиций в смеситель можно плавно регулировать. Сначала с наибольшей скоростью расходовалась “жесткая” композиция, имеющая наибольшую плотность. Затем постепенно в реакционной смеси повышалось содержание ОДИ по заданной программе в зависимости от того, какое распределение модулей упругости

<sup>1</sup> Установка создана при участии В.В. Павлова и С.И. Новикова (Московский государственный строительный университет им. В.В. Куйбышева).

хотели получить в готовом образце. Таким образом регулировали состав композиции, заливаемой в форму, и после отверждения получали блок, жесткость которого плавно изменялась по высоте от твердого пластика к мягкой резине.

При получении композиционных материалов использовали технологию, разработанную и подробно описанную в работах [14–16, 18]. БК после вакуумирования при слабом нагревании (35–40°C) растворяли в ацетоне до концентрации 50–60 мас. % и смешивали с 2.2-кратным мольным избытком диизоцианата при температуре кипения ацетона в течение 2–4 ч. Получали раствор ОДИ – “эластичную” композицию. В раствор вводили расплав с избыточным по отношению к ОДИ количеством ММДИ, МДИ или ТДИ в соответствии с рецептурой и смешивали с комплексным эпоксиаминным катализатором из расчета 0.2 мас. ч. по отношению к введенному ароматическому диизоцианату и с олеиновой кислотой, добавляемой в качестве технологической смазки в количестве 3 мас. % к массе всех добавленных реагентов.

Реакционные композиции перемешивали не более 2 ч при комнатной температуре или при нагревании с обратным холодильником 30–40 мин, контролируя протекание химического процесса по динамике изменения показателя преломления реакционной смеси.

Синтез полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданным модулем упругости проводили, как это описано в упомянутых выше работах. После пропитки препреги высушивали до постоянной массы при комнатной температуре, затем при 80–90°C в течение 2–3 ч и прессовали в замкнутой пресс-форме при 140–180°C,  $p_{уд} = 15$ –30 МПа.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20, наблюдая уменьшение содержания изоцианатных групп по изменению интенсивности полосы поглощения при 2280 см<sup>-1</sup>, появление широкой полосы поглощения уретановой группы в области 3300–3400 см<sup>-1</sup> при одновременном исчезновении полосы поглощения групп OH в области 3500–3600 см<sup>-1</sup>.

В полимерах, полученных методом блочной полимеризации, образование изоциануратных циклов идентифицировали по появлению полос

при 760 и 1420 см<sup>-1</sup>, соответствующих изоциануратным циклам [19, 20], относительная интенсивность которых, как обычно, возрастала от эластичного образца к жесткому [8]. Отсутствовало поглощение димерных структур (1380–1780 см<sup>-1</sup>), линейной амидной структуры (1660 см<sup>-1</sup>), карбодиимидных (в области 2115–2145 см<sup>-1</sup>) и мочевинных групп (1550 см<sup>-1</sup>), образование которых возможно под действием влаги воздуха [20]. Сохранилось поглощение уретановых групп в области 3300 см<sup>-1</sup> [21], а также отсутствовали полосы аллофанатных структур при 1280–1310 см<sup>-1</sup> [19, 20]. Следовательно, в исследуемых условиях полимеризации взаимодействие уретановых групп с изоцианатными, которое в данном случае рассматривается как побочное, не происходило.

Для всех полученных композиционных материалов измеряли пористость носителей прекурсора и степень наполнения носителя полимерным прекурсором, модуль упругости и другие показатели, как описано в работах [8–11, 14, 15].

Термомеханический анализ осуществляли в условиях пенетрации пуансона диаметром 4 мм при нагрузке на него 100 г. Скорость нагревания составляла 4 град/мин.

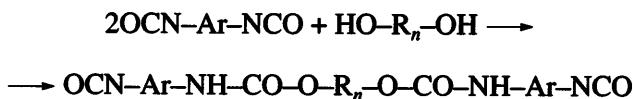
Испытания на твердость проводили на твердомере ТП-1 путем вдавливания стального шарика диаметром 4.95 мм с постоянной скоростью деформации и под статической нагрузкой. Твердость испытуемого образца определялась величиной суммарной глубины, на которую проникал индикатор в период деформации и статической выдержки в течение 1 мин. Нагрузка и диаметр шарика были выбраны с таким расчетом, чтобы диаметр отпечатка  $d$  был в пределах 0.25–0.50  $D$ , где  $D$  – диаметр шарика.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечено выше, градиентные материалы на основе полизоциануратных полимеров могут быть получены или по способу блочной полимеризации (полимеризацией в массе), или в виде композиционных материалов. При желании сохранить в получаемых ПКМ упруго-деформационные свойства, максимально присущие ненаполненным полизоциануратным полимерам, предложено использовать эластичные высокопористые полимерные наполнители – пенополиуретаны с открыто-

ячеистой структурой [14] или синтепоны на основе полиэтилентерефталатного волокна [15, 16, 18]. Поскольку присутствие этих наполнителей мало изменяет значение модуля упругости, по типу воздействия на свойства полимерной матрицы их можно назвать "податливыми" носителями. Другие виды наполнителей, называемых "армирующими", вводятся в полимерные системы для улучшения их физико-механических и, прежде всего, прочностных свойств. К ним относятся углеткань и стеклоткань, использованные в настоящей работе.

Предпосылкой к возможности синтеза полизициануратных полимеров в одну стадию является то, что в исходной реакционной системе, содержащей диизоцианат, олигодиол и катализатор, при начальных умеренных температурах (до 60–80°C) первой должна протекать по схеме уретанообразования реакция одной из двух изоцианатных групп с активным водородом гидроксильной группы с образованием олигомерного диизоцианата (ОДИ):



Образовавшиеся уретановые группы дезактивируют оставшуюся в ОДИ изоцианатную группу. По результатам ДТА-исследований, проведенных в работе [8], реакция полициклотримеризации с участием оставшихся изоцианатных групп активно начиналась при температурах выше 100°C. С увеличением содержания диизоцианата (ТДИ) в реакционной композиции экзотермический пик сдвигался в область более высоких температур, и, как показали затем данные экстракции и ИК-спектроскопии, реакция полициклотримеризации, проводимая в массе, количественно завершалась в интервале 160–180°C.

Согласно разработанному способу получения композиционных полизициануратных материалов [16], прежде чем наносить полимерный прекурсор на носитель (или наполнитель), проводится предполимерная реакция в контролируемых температурных условиях, определяемых точкой кипения ацетона, т.е. не выше 50°C. Следовательно, и в этих условиях наиболее вероятной первой реакцией компонентов является реакция уретанообразования до полного связывания олигодиола. Затем после нанесения преполимерного пре-

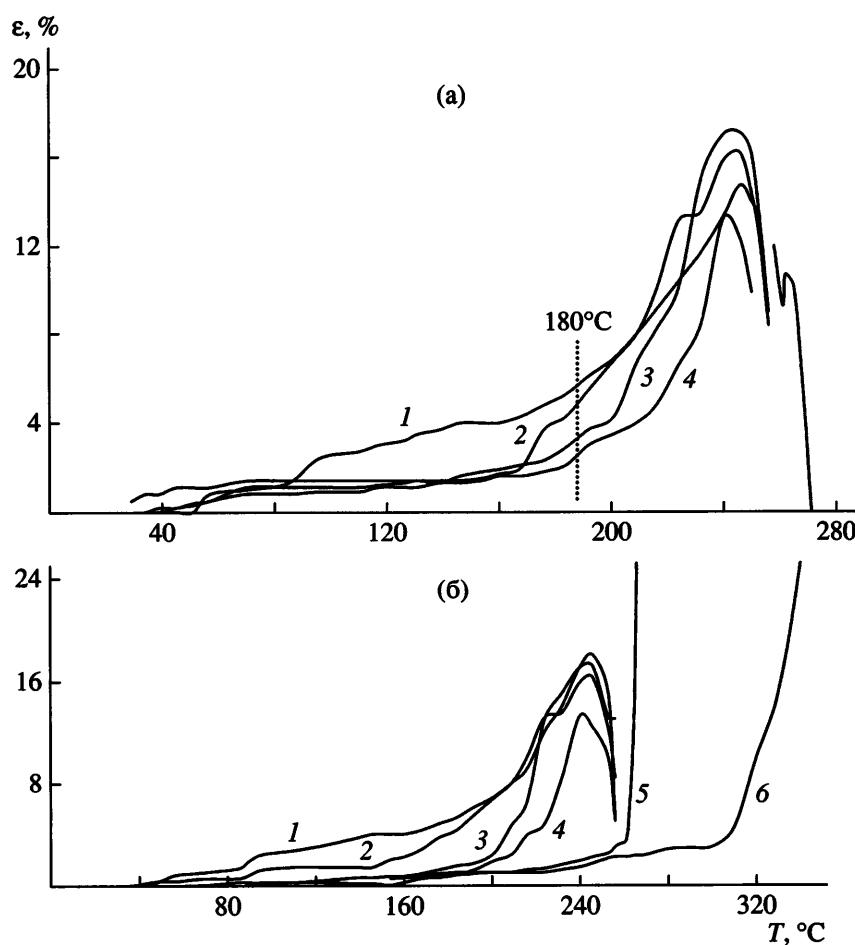
курсора на носитель и испарения растворителя при дальнейшем повышении температуры в присутствии селективного катализатора начинают все более активно реагировать между собой изоцианатные группы, трансформируясь в изоциануратные циклы. Таким образом, должна образоваться сетчатая структура такая же, как и при двухстадийном процессе, что и подтвердили результаты ИК-спектроскопии.

Исследуя условия синтеза полизициануратных материалов с использованием БК, с помощью метода ТМА мы проследили, как влияют способы отверждения на деформационное поведение полимеров при нагревании.

На рис. 1а представлены результаты ТМА "эластичной" композиции, содержащей ОДИ (получен взаимодействием эквимольных соотношений БК и ТДИ), катализатор и пенополиуретан (ППУ-Э) в качестве носителя, на разных стадиях химического превращения.

Кривая 1 соответствует образцу, выдержанному при 80°C в течение 2 ч и находящемуся в состоянии геля при редкой сшивке, когда сетка еще не сформирована полностью. Такой гель потерял растворимость, но сильно набухал, например, в ацетоне. При продолжающемся нагревании образца в ходе ТМА процесс отверждения медленно продолжался без перехода полимера в плавкое состояние, и потому деформация нарастала незначительно. При дальнейшем нагревании образцов-гелей на воздухе до 220–230°C, когда уже начиналась окислительная деструкция, выражавшаяся в потемнении образцов, они также не проявляли плавления. Но помещенный в замкнутую пресс-форму под удельным давлением 15 МПа и при температуре выше 100°C гель проявлял текучесть, достаточную для заполнения всего рабочего объема пресс-формы. В результате получали полностью оформленные монолитные образцы.

Как видно на рис. 1а, у образцов, отверженных путем последующего нагревания геля при 120°C (кривая 2), 180°C (кривая 3) или отпрессованного при удельном давлении 15 МПа и температуре пресс-формы 150°C (кривая 4), величина деформации при нагревании уменьшилась до 2% и стабильна почти до 180°C, что свидетельствует об образовании более плотной сшивки. При этом наилучшую устойчивость к термической дефор-



**Рис. 1.** Влияние условий и способа отверждения образцов ПКМ на основе БК и ТДИ на их термомеханическое поведение. а – прекурсор ОДИ: 1 – гель, полученный при 80°C; 2, 3 – гель отвержден при конечной температуре 160 и 180°C соответственно; 4 – гель отпрессован при 150°C; б – прекурсор: композиция ОДИ с 50 (1–4), 150 мас. ч. (5) ТДИ и полиизоцианурат ТДИ (6).

мации под нагрузкой проявил прессованный образец. Приведенные данные служат дополнительным подтверждением преимущества проведения реакции поликлопримеризации путем совмещения ее с формированием изделия за счет горячего прессования.

Аналогичные результаты получены и при исследовании условий отверждения более “жесткой” композиции, содержащей смесь БК и ОДИ в равном количественном соотношении (рис. 1б, кривые 1–4).

В соответствии с химической направленностью протекающих процессов с повышением содержания ароматического диизоцианата в реакционной композиции пропорционально возрастает и доля жестких изоциануратных циклов в образующейся полимерной сетке. Поэтому полу-

чаемые более высокомодульные, твердые образцы проявили закономерно и более высокую деформационную устойчивость при нагревании (кривые 3 и 4 на рис. 1б) по сравнению с низкомодульным образцом (кривые 3 и 4 на рис. 1а). У твердого отпрессованного образца (кривая 4) вплоть до 160°C величина деформации не превышала 0.5% и достигла 2% при 200°C. Образец, отвержденный в естественных условиях на воздухе, имел несколько более низкую деформационную устойчивость. При температурах больше 240°C в полимерах в условиях пенетрации в воздушной среде начинают происходить термодеструктивные процессы, сопровождаемые вспениванием, приводящим к расширению образца. Это проявляется на ТМА-кривых в виде загибов вниз. С повышением содержания изоциануратных циклов улучшается термодеформационная устойчивость

полимеров, на что указывает сдвиг деформационного подъема кривых в область более высоких температур (кривые 5 и 6 на рис. 1б). В такой же последовательности возрастает и термостойкость полизициануратных полимеров, изменяется характер термодеструктивных процессов. При термическом разложении образца вспенивания не происходит, что и проявилось в отсутствии загибов.

Таким образом, несмотря на то, что присутствие алифатических цепочек, связывающих полизициануратные циклы, несколько ухудшает термические характеристики полизициануратных полимеров, в целом результаты свидетельствуют о возможности эксплуатации изделий из них при температурах до 170–200°C.

На полученных в настоящей работе полизициануратных материалах было проанализировано, с одной стороны, как изменение химической структуры полимерной сетки влияет на их свойства, с другой стороны, исследовано влияние разных типов носителей, высокопористых (с различающейся объемной пористостью) и армирующих наполнителей.

На рис. 2 показан характер изменения модуля упругости при сжатии в разных точках образца по его длине в зависимости от состава полимерного прекурсора на основе полибутидиендиола и ТДИ. Видно, что модуль упругости всех исследованных образцов, начиная с минимального значения, неуклонно повышался с понижением содержания БК в исходной композиции.

В такой же зависимости с увеличением содержания диизоцианатного компонента изменялась и плотность полимеров, постепенно возрастаая от минимальной, равной 0.98 г/см<sup>3</sup> у эластичного образца, до максимальной, равной 1.23 г/см<sup>3</sup>, у полизицианурата на основе ТДИ (табл. 1). Пенополиуретан, синтепоны и углеткань практически не влияют на изменение плотности ПКМ по сравнению с блочным полимером, а стеклоткань увеличивает ее.

Для иллюстрации влияния пористости носителей, использованных для получения композиционных материалов, в табл. 1 приведены данные по “крайним позициям”: для самого эластичного и самого жесткого образцов. Видно, что при применении пенополиуретана или высокопористого

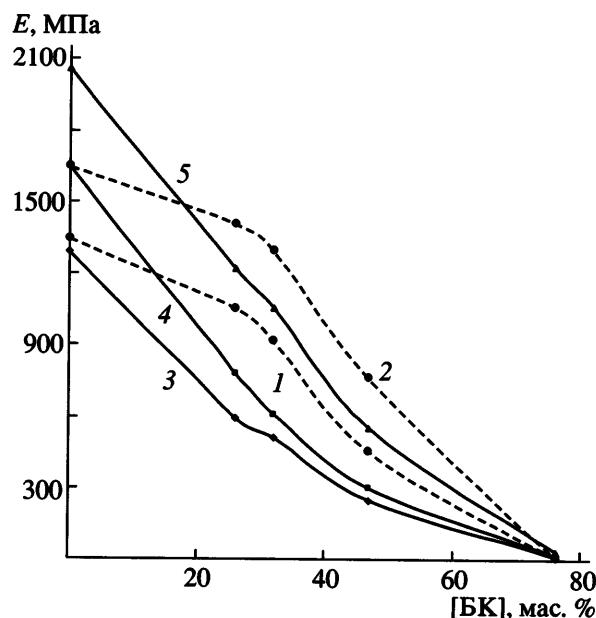


Рис. 2. Зависимость модуля упругости  $E$  от содержания БК в композиции с ТДИ: 1 – блочный полимер и ПКМ на ППУ-Э, 2 – ПКМ на синтепоне с  $\Pi = 96.7$  об. % (использована двустадийная технология); 3 – ПКМ на ППУ-Э; 4 – ПКМ на синтепоне с  $\Pi = 98.4$  об. %, 5 – ПКМ на углеткань (материалы получены по одностадийной технологии).

синтепона (с пористостью 99.6%) модуль упругости эластичного образца сохранился на уровне 4.5 МПа, как и у блочного. Более “плотные” носители, в том числе и низкопористая углеткань, удерживают на себе существенно меньшее количество полимерного прекурсора. Например, при использовании синтепона с пористостью 87.7% степень наполнения сократилась до 84 мас. %, что отразилось на десятикратном повышении модуля упругости низкомодульного полимера. Следовательно, такой синтепон в данном случае можно причислить уже к армирующим наполнителям.

Как и следовало ожидать, наибольшим значением модуля обладал полизицианурат ТДИ, химическая сетка которого содержит изоциануратные циклы в максимальной концентрации. Величина его модуля упругости уже в меньшей степени зависит от вида носителя, возрастаая от 1290 МПа (блочный полимер) до максимального 2060 МПа (ПКМ на углеткань), т.е. всего лишь в 1.6 раза.

На рис. 2 видно также, как изменился модуль упругости градиентного материала по его длине

Таблица 1. Характеристики композиционных материалов на основе ТДИ и полибутидиендиола

Содержание БК в композиции, мас. %	Носитель или армирующий наполнитель		Содержание полимера в ПКМ, мас. %	<i>E</i> , МПа	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
	вид	пористость П, об. %			
Материалы получены по двустадийному процессу					
76.3	—	—	—	4.3	0.98
	ППУ-Э	99.0	95.4	4.6	0.98
	Синтепон	99.6	95.8	4.5	0.98
		87.7	84.1	45	1.02
Материалы получены методом реакционного формования (в одну стадию)					
76.3	—	—	—	4.0	0.99
	Синтепон	98.4	95.1	15	1.01
	Углеткань	—	90.0	31	1.06
	—	—	—	1290	1.23
0 (полиизоцианурат ТДИ)	Синтепон	98.4	96.9	1650	1.23
	Углеткань	—	77.7	2059	1.26

при разных способах получения и в зависимости от состава. Кривая 1 соответствует изменению модуля упругости в образцах, полученных по двустадийной технологии: один – методом блочной полимеризации, другой представлял собой ПКМ, в котором в качестве носителя прекурсора был использован ППУ-Э. По своим упруго-деформационным характеристикам эти материалы почти идентичны. Использование высокопористых носителей позволяет получать ПКМ с очень высоким содержанием полимерного прекурсора – до 96–99 мас. %. Вследствие этого именно полимерная составляющая и определяет конечные свойства таких ПКМ. Как показали предыдущие исследования и результаты настоящей работы, влияние высокопористого носителя зависит от его эластичности. Если присутствие высокоэластичного пенополиуретана в ПКМ не отразилось практически на изменении величины модуля, то использование синтепона, представляющего собой синтетический войлок на основе более упругого полиэтилентерефталатного волокна, привело к сдвигу соответствующих показателей в область несколько более высоких значений (кривые 2 и 4 на рис. 2). В данном случае можно говорить об усилении армирующего влияния последнего.

Введение в ПКМ таких армирующих наполнителей, как углеткань или стекловолокно, проявилось в более резком увеличении модуля упругости во всем интервале (табл. 1 и рис. 2, кривая 3).

На рис. 2 видно также, что полиизоциануратные материалы, полученные по двустадийной технологии (кривые 1 и 2), имеют более высокие значения модулей упругости. Это, возможно, связано с тем, что реакция полициклотримеризации, проводимая через стадию синтеза ОДИ, приводит к образованию более регулярной структуры.

Что касается полициклотримеризации самих дизоцианатов (в данном случае ТДИ), естественно не может быть речи о двустадийности процесса. Данный полимер определяет как бы вершину механических свойств полиизоциануратных полимеров. Но при получении методом блочной полимеризации вследствие высокой концентрации жестких изоциануратных циклов образуется очень хрупкая структура, и образец легко разрушается не только при механической нагрузке, но растрескивается уже при охлаждении по окончании его отверждения. Использование армирующих наполнителей позволило не только повысить модуль упругости полиизоцианурата на основе ТДИ, но и улучшить его прочность настолько, что полимеры стали выдерживать без разруше-

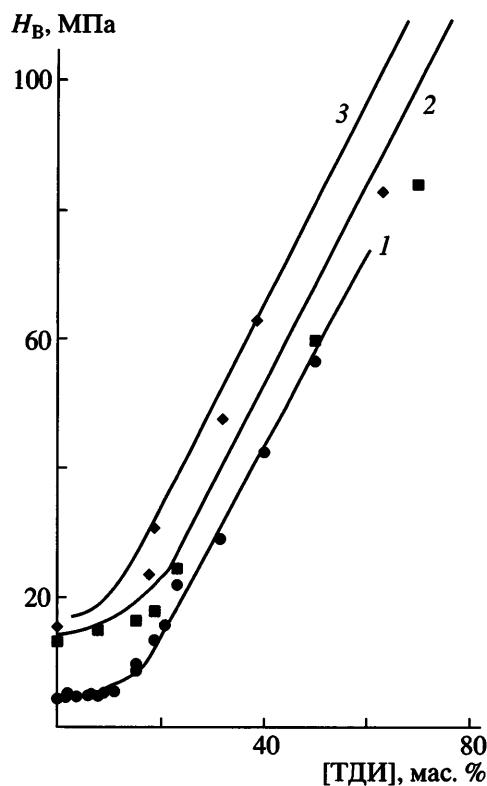


Рис. 3. Зависимость твердости  $H_B$  от содержания ТДИ в блочном полимере (1) и в композиционных материалах на стеклоткани (2) и на углекорке (3).

ния механические нагрузки и механическую обработку.

Как видно из рис. 3 (кривая 1), твердость полизициануратов, полученных в виде монолитных блоков, также непрерывно повышалась с увеличением содержания ТДИ в реакционной композиции от 4.5 до 60 МПа. Использование армирующих наполнителей (углекорки и стеклоткани) позволило расширить диапазон изменения твердости до максимального значения 85 МПа (рис. 3, кривые 2 и 3).

В целом представленные результаты показали возможность еще большей вариации физико-механических свойств градиентных полизициануратных материалов путем подбора соответствующего “податливого” носителя или введением армирующего наполнителя.

Использование в синтезе изоциануратных полимеров вместо ТДИ дифенилметандиизоцианата, отличающегося более высокой моль-

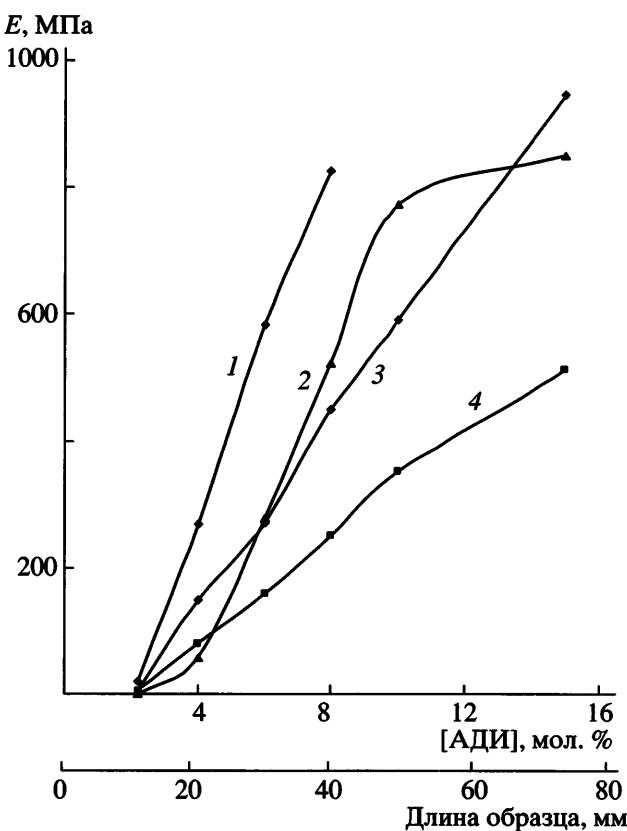


Рис. 4. Изменение модуля упругости  $E$  по длине образца в полизициануратах, полученных полимеризацией в массе, в зависимости от содержания ароматического диизоцианата (АДИ): 1 – БК + МДИ (в одну стадию); 2 – ППГ 1200 + ТДИ (в две стадии); 3 – БК + ТДИ (в две стадии); 4 – БК + ТДИ (в одну стадию).

ной концентрацией жестких ароматических ядер, позволило увеличить объем образовавшегося изоциануратного цикла с примыкающими к нему спейсерами, что привело к повышению величины модуля упругости, и особенно заметно у сополимера МДИ с ТДИ (табл. 2).

Как видно на рис. 4, при любом соотношении БК и МДИ образующиеся полимеры имели более высокие показатели жесткости (кривая 1) по сравнению с полимерами на основе ТДИ при любом способе получения последних (кривые 3 и 4).

Чтобы проследить влияние химической структуры каучукового компонента на величину модуля упругости, на рис. 4 (кривая 2) показано также изменение модуля упругости в градиентном полимере, полученном с использованием полипропиленгликоля (ППГ), по данным работы [10], имеющего молекулярную массу почти такую же, как и

**Таблица 2.** Характеристики полиизоциануратных полимеров на основе полибутидиендиола и МДИ, полученных полимеризацией в массе

Содержание МДИ в композиции		E, МПа	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
мас. ч. на 100 мас. ч. БК	количество молей на 1 моль БК		
45	2.2	19	1.014
85	4.0	267	1.030
130	6.0	583	1.061
167	8.0	825	1.092
Полиизоцианурат на основе МДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 158		1960	1.28

**Таблица 3.** Характеристики композиционных материалов на основе ароматических полиизоциануратов, полученных с применением синтепона

Вид полиизоцианурата	Носитель		Содержание полимера, в ПКМ мас. %	E, МПа	$H_B$ , МПа
	вид	П, об. %			
Полиизоцианурат на основе ММДИ	ППУ-Э	99.0	96.3	606	28.9
	Синтепон	98.4	96.5	600	36.5
		96.7	93.3	625	36.5
		87.7	80.4	664	41.5
	Синтепон	98.4	97.0	814	46.0
Полиизоцианурат на основе ММДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 150	Синтепон	98.4	96.7	990	53.6
Полиизоцианурат на основе ММДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 168	Синтепон	98.4	96.2	1573	64.1

**Таблица 4.** Характеристики армированных полиизоциануратных материалов, полученных с применением полибутидиендиола, ММДИ и ТДИ

Наименование ароматического диизоцианата	Содержание БК в композиции, мас. %	Толщина ткани, мм	E, МПа	$H_B$ , МПа
Материалы армированы углетканью				
ММДИ	0	0.10	1075	107.3
	31	0.35	205	18.9
	45	0.23	133	5.8
	50	0.35	141	9.2
	55	0.35	64.3	2.7
ММДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 150	0	0.35	990	55.6
ММДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 168	0	0.10	1200	—
Материалы армированы стеклотканью				
ММДИ	31	0.50	649	53.6
	45	0.50	512	24.7
	58	0.50	140	8.0

БК. Видно, что различие в химическом строении олигомерной цепи БК и ППГ, содержащего вроде бы более гибкие эфирные связи, при близких значениях их ММ мало повлияло на изменение жесткости молекулярной сетки. Поэтому модуль упругости изменяется в близком диапазоне величин (кривые 2 и 3) при одинаковом двустадийном способе их получения.

Механические свойства композиционных материалов на основе полизоциануратов, при синтезе которых в качестве дизоцианатного компонента использован модифицированный дифенилметандизоцианат – ММДИ, представлены в табл. 3 и 4. Имея низкую температуру плавления, ММДИ легко переходит в расплав и хорошо совмещается с остальными вводимыми компонентами.

Как было указано выше, ММДИ является продуктом взаимодействия МДИ с полиэфирполиолом. Введение гибкой эфирной цепочки с целью снижения температуры плавления закономерно проявилось в суммарном повышении в образующихся полизоциануратных полимерах содержания гибких фрагментов по отношению к жестким, что в свою очередь привело к заметному снижению их модуля упругости. Из табл. 3 видно, что полностью отверженный в результате поликролитримеризации ММДИ имел модуль упругости, значительно более низкий, чем отверженный МДИ (табл. 2), и характерный для полимерных материалов, находящихся в переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое. С введением дополнительного количества БК модуль упругости постепенно понижался до минимального 3.7 МПа, соответствующего резиноподобному состоянию. При сополимеризации ММДИ по механизму поликролитримеризации с ТДИ или МДИ образуются высокомодульные полимеры со свойствами твердых пластиков. Влияние синтепона на изменение характеристик полученных ПКМ, как уже было и ранее установлено, зависит от его пористости. С уменьшением пористости до 87.7% он начинает оказывать армирующее воздействие, и величина модуля незначительно повышается.

Более резко на изменение модуля упругости повлияло введение в ПКМ армирующих наполнителей (табл. 4). При регулировании характеристик получаемых материалов нужно также учи-

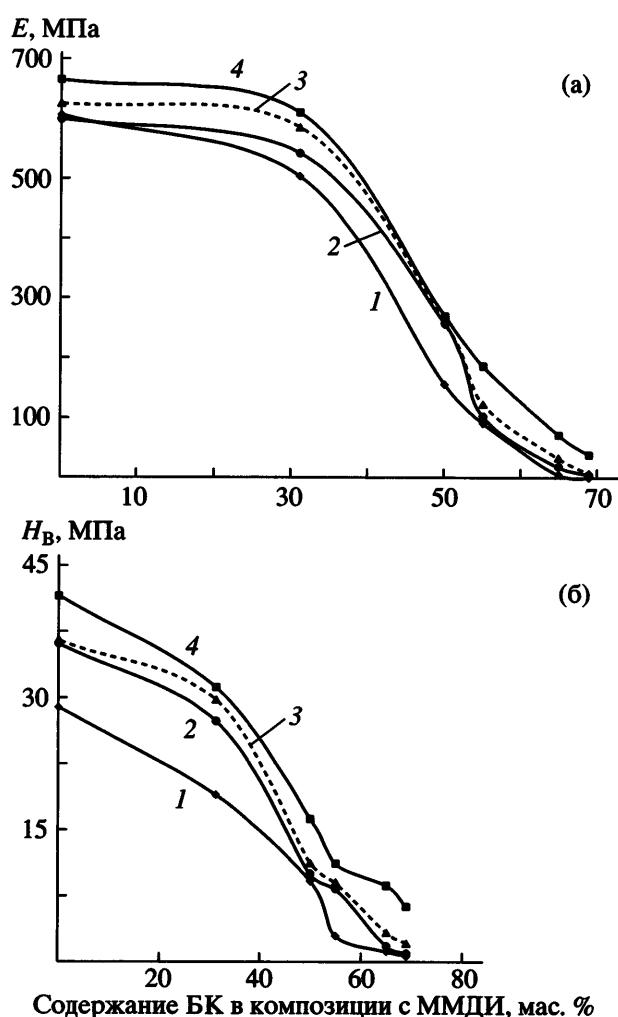


Рис. 5. Изменение модуля упругости (а) и твердости (б) в композиционных материалах на основе полибутидиендиола и ММДИ, полученных с применением высокопористых носителей ППУ-Э (1) и синтепона с  $\Pi = 98.4$  (2), 96.7 (3) и 87.7 об. % (4).

тывать свойства самих наполнителей. Так, степень наполнения при использовании углеткани зависит от ее толщины и способности удерживать на себе полимерный прекурсор и колеблется от 2.0 г полимера/г носителя на тканях с толщиной 0.1 мм до 9.0 г полимера/г носителя на тканях с толщиной 0.5 мм. Поэтому использование углеткани 0.1 мм привело к еще большему усилению материала, что проявилось в увеличении модуля упругости гомополимера ММДИ до 1075 МПа и до 990–1220 МПа у сополимеров ММДИ с ТДИ (аналогичные ПКМ, полученные с использованием синтепона, имели модули в диапазоне 814–990 МПа, по данным табл. 3).

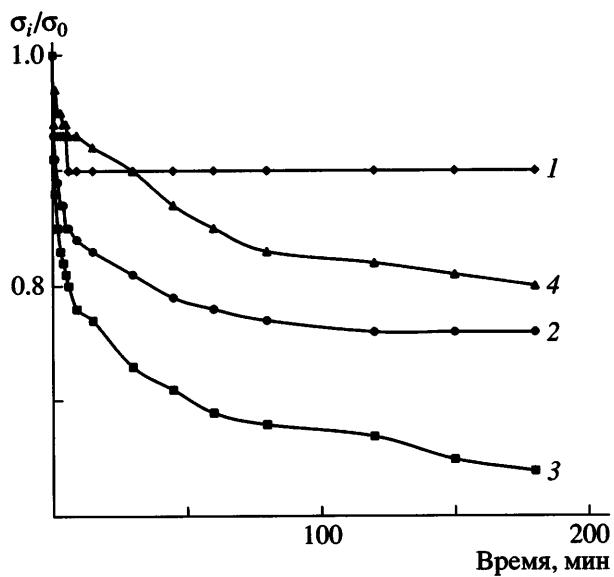


Рис. 6. Кривые релаксации напряжения для изоциануратных полимеров, полученных с применением БК и ММДИ при содержании последнего 35 (1), 45 (2), 50 (3) и 100 мас. % (4).

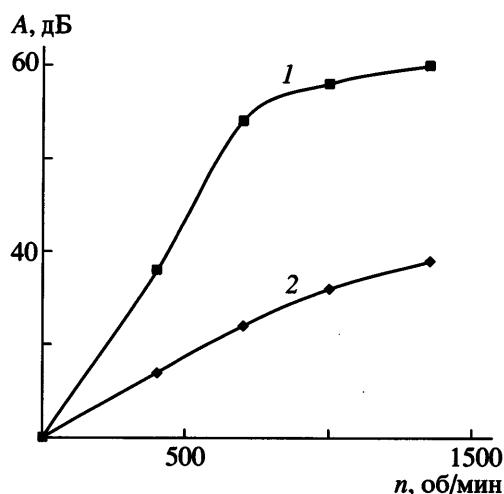
Из рис. 5 следует, что при любых использованных нами наполнителях, "податливых" или армирующих, сохраняется градиент свойств ПКМ не только по модулю упругости. Твердость также зависит от изменения строения образующейся сетки: с увеличением содержания диизоцианатного компонента в реакционной композиции и переходом полимерной матрицы из резиноподобного состояния в стеклообразное твердость постепенно возрастает.

Для оценки характера механического поведения градиентных полимерных материалов были получены кривые релаксации напряжения для образцов, отличающихся химическим строением полимерной сетки, т.е. соотношением жестких и гибких фрагментов в полимерной сетке; их свойства изменяются во всем непрерывном диапазоне модулей от резиноподобного до стеклообразного состояния. Кривые релаксации напряжения строили в координатах "относительное напряжение–время". Относительное напряжение вычисляли как  $\sigma_i/\sigma_0$ , где  $\sigma_i$  – текущее релаксирующее напряжение,  $\sigma_0$  – начальное напряжение, которое развивается в момент окончания деформирования.

Для всех полученных нами сетчатых полимеров наблюдалась типичная картина (рис. 6): релаксационная кривая при любом значении модуля упругости имела характер, близкий для релак-

сационной кривой стеклообразных полимеров. Сначала в условиях постоянной деформации при 20°C происходил быстрый спад напряжения, характерный для полимерных стекол, с постепенным переходом к очень малой скорости релаксации напряжения до достижения равновесия. Таким образом, полученные полизициануратные сетки, обладая существенно более низким модулем упругости по сравнению со стеклообразными полимерами, тем не менее, проявляют механическое поведение, характерное для полимерных стекол. Поскольку они сохраняют достаточно большую величину релаксирующего напряжения, их можно условно отнести к упругим материалам, как и полимерные стекла. Следует отметить, 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 полимерные материалы обладают ярко выраженной релаксацией напряжения, в результате которой релаксирующий модуль понижается 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. Поэтому термины "упругое поведение" и "упругий" материал применительно к полимерам достаточно условны. Под упругим поведением подразумевается такое, при котором напряжение релаксирует медленно и не понижается до нуля при значительных временах наблюдения.

Полученные в работе результаты показали возможность успешного использования в синтезе градиентных полизициануратных материалов гидрогенизированного бутадиендиолового каучука, а в качестве диизоцианатного компонента МДИ и его модифицированный продукт – ММДИ. Описанные способы создания композиционных материалов с различными наполнителями (высокопористыми "податливыми" или армирующими) еще больше расширяют диапазон их свойств. Возможность практического использования полученных материалов с заданным интервалом модуля упругости в каждом конкретном случае определяется



**Рис. 7.** Зависимость от скорости вращения  $n$  уровня шума  $A$  бронзовой шестерни (1) и шестерни (2), изготовленной из градиентного полизициануратного материала. Фон 40 дБ.

конструктивными особенностями и назначением изделия. При необходимости создать усиленные композиционные материалы, в которых модуль упругости изменялся бы, например, от жесткой резины до пластмассы, хорошие результаты были получены при использовании углеткани – армирующего материала нового поколения. Сам по себе он обладает отличными характеристиками: высокой термостойкостью, прочностью монолита 1.2–2.0 МПа; модулем упругости 40–150 ГПа при плотности 1.45 г/см<sup>3</sup>. Углеткань хорошо удерживает на себе полимерный прекурсор, отпрессованные образцы имеют прекрасный внешний вид. Например, из композиционного материала, в котором полимерное связующее было получено с применением БК, ММДИ и МДИ, а в качестве армирующего наполнителя использована углеткань, были изготовлены зубчатые колеса диаметром 22 и толщиной 6.5 мм. В центре модуль упругости составлял 990 МПа, к периферии он постепенно понижался до 153 МПа. Такие шестерни работают без смазки и благодаря хорошему зацеплению с гораздо меньшим уровнем шума по сравнению с обычными бронзовыми шестернями (рис. 7).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Askadskii A.A., Shvorak A.E., Frenkel Ts.M., Babtschin-itser T.M., Bychko K.A., Kovriga O.V., Pankratov V.A., Varada Rajulu A.J. // Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. № 8. P. 1173.
- Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.
- Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
- Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Science Publ., 2003.
- 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.
- 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.
- Аскадский А.А., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Шворак А.Е., Голенева Л.М., Бычко К.А. Пат. 2061708 Россия. // Б.И. 1996. № 16. С. 21.
- Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 829.
- Askadskii A.A., Goleneva L.M., Konstantinov K.V., Bychko K.A. // Russian Polymer News. 2001. V. 6. № 2. P. 6.
- Аскадский А.А., Константинов К.В., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 567.
- Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 569.
- Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972.
- Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1963. Т. 2. С. 207.
- 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.
- Аскадский А.А., Голенева Л.М., Киселева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Бычко К.А. // Пласт. массы. 2002. № 10. С. 34.
- Аскадский А.А., Голенева Л.М., Киселева Т.И. Композиция для получения полимерных конструкционных материалов на основе полизициануратного материала. // Пат. 2061708 Россия. // Б.И. 1996. № 16. С. 21.

- ануратов. Пат. 2252947 Россия. // Б. И. 2005. № 15. С. 19.
17. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973.
18. Аскадский А.А., Голенева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1846.
19. Merten R., Braun D., Laurer G. // Kunststoffe. 1965. V. 55. P. 249.
20. Копусов Л.И., Жарков В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. № 5. С. 125.
21. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

## Synthesis and Mechanical Behavior of Functionally Gradient Polyisocyanurate Materials Based on Hydroxy-terminated Butadiene Rubber

**A. A. Askadskii, L. M. Goleneva, K. A. Bychko, and O. V. Afonicheva**

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

**Abstract**—Functionally gradient polyisocyanurate-based structural materials in which the modulus of elasticity could be arbitrarily varied over a continuos range from 3 to 2000 MPa were prepared from hydroxy-terminated butadiene rubber and diphenylmethane diisocyanate. The materials are synthetically obtainable both via bulk polymerization (molding) and as composite materials with fillers of any type, including both highly porous compliant fillers that have no effect on the mechanical properties of the polymer matrix and reinforcing fillers, such as carbon and glass clothes. The trends in the main properties were studied; it was found that, over the entire range of elastic moduli relevant to the glass-to-rubber transition, the materials retain the elastic behavior inherent in polymer glasses, not the viscoelastic behavior characteristic of the transitional region between the glassy and rubbery states.