

УДК 54-126:547.491

## Структура и свойства сетчатого поли(бисфенол А) цианурата, модифицированного олигобутадиендиизоцианатом

О.П. Григорьева<sup>1</sup>, А.М. Файнлейб<sup>1</sup>, В.В. Гриценко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Нежинский государственный университет имени Николая Гоголя  
2, ул. Графская, Нежин, 16600, Украина

*Исследована модификация сетчатого полицианурата (ПЦ) реакционноспособным диеновым каучуком с концевыми изоцианатными группами - олигобутадиендиизоцианатом (ОИЦ). Содержание ОИЦ варьировали от 1 до 40 %. Методом ИК-спектроскопии и определением содержания гель-фракции синтезированных образцов установлено, что при формировании полициануратной сетки из дицианового эфира бисфенола А (ДЦБА) в присутствии выше названного каучука, последний химически встраивается в структуру сетки. При этом протекают параллельные реакции полициклотримеризации цианатных и изоцианатных групп, а также их сополициклотримеризация с образованием комбинированных (цианурат-изоциануратных) гетероциклов, которые размещаются в узлах гибридной ПЦ-ОИЦ сетки. Методами ДМТА, ДСК и СЭМ исследована микрофазовая структура и морфология ПЦ-ОИЦ гибридных сеток. Установлено, что с увеличением содержания модификатора до 30–40 %, его доля, которая не встраивается в гибридную ПЦ-ОИЦ сетку в процессе ее формирования, увеличивается до 16–18 %, при этом модификатор формирует отдельные микрофазы. Обнаружено, что два конкурирующих процесса, а именно, повышение плотности сшивания сетки при увеличении конверсии функциональных групп ДЦБА и увеличение ее дефектности, возникающей при химическом встраивании модификатора, определяют конечную микрофазовую структуру и свойства ПЦ-ОИЦ гибридных сеток.*

**Ключевые слова:** полицианурат, олигобутадиендиизоцианат, вязкоупругие свойства, гибридные полимерные сетки, микрофазовая структура.

### Введение.

Полицианураты (ПЦ), синтезированные реакцией полициклотримеризации дициановых эфиров бисфенолов, представляют собой относительно новый, быстро развивающийся класс термостойких полимерных матриц для композиционных материалов [1]. Они характеризуются уникальным комплексом ценных физических свойств: высокой термической стабильностью и огнестойкостью, высокой (до 400 °С) температурой стеклования ( $T_{ст}$ ), в зависимости от химического строения и степени конверсии исходного мономера, высокой адгезией к различным субстратам (металлам, волокнам), стойкостью в горячей влажной атмосфере, низкими диэлектрическими потерями и низким водопоглощением, что делает их особенно привлекательными для применения в электронной и аэрокосмической отраслях народного хозяйства [2]. Однако, невзирая на комплекс ценных свойств, применение ПЦ ограничено по причине присущей им хрупкости, свойственной всем густосшитым полимерам. В связи с этим возникает проблема: найти эффективные пути

улучшения механических свойств ПЦ с сохранением в то же время всего ценного, что свойственно базовому материалу. Разработка новых мономеров, в том числе для синтеза ПЦ, нерентабельна из-за их высокой стоимости. Внимание ученых в настоящее время в большей степени направлено на модификацию существующих полимеров. Поэтому приоритетными становятся разработка новых способов модификации ПЦ и исследование ее особенностей и эффективности. Синтезу, исследованию структуры и свойств ПЦ и их модификации посвящены много публикаций, включая монографии и обзорные статьи [1, 3–8]. Одним из известных методов модификации сетчатых полимеров является введение в полимерную систему каучуков, в том числе реакционноспособных, которые встраиваются в структуру полимерной сетки. Полицианурат модифицировали бутадиен-акрилонитрильными каучуками с эпоксидными и фенольными концевыми группами [9, 10]. Изучено влияние содержания каучука, содержания акрилонитрила и типа концевой группы на фазовую структуру [9]. Обнаружено, что каучуки реагируют с

цианатами и связываются ковалентными связями с полициануратной сеткой. Результаты исследований показали, что в полициануратах, модифицированных эпоксикаучуком (ЭК), достигается хорошее сочетание термомеханической стабильности с прочностью [11]. Сравнивали свойства базового полимера и модифицированного 5, 10, 15 и 20 % вес. эластомера [12, 13], конверсия цианатных групп росла с увеличением содержания эластомера в системе. Исследование [12] показало, что при модификации ПЦ эластомером на основе ЭК прочность можно улучшить без существенного ухудшения термомеханических характеристик. Ударная прочность была оценена при различном содержании каучуковых модификаторов [9]. Ударная прочность росла с увеличением содержания каучука до 15 % вес. Показано, что температура отверждения имеет относительно малое влияние на ударную прочность. Однако введение изученных каучуковых модификаторов приводит к снижению показателей модуля Юнга (17–50 %) и снижает  $T_{ст}$  материала [14]. Ранее нами исследована [15] модификация сетчатого ПЦ реакционноспособным каучуком с ацилгидразоновыми концевыми группами. Установлено, что при полициклотримеризации дицианатного мономера в присутствии каучука фрагменты последнего частично химически встраиваются в структуру формирующейся сетки. Установлено, что фазовая структура и свойства модифицированного гибридного ПЦ зависят от содержания модификатора и степени его химического встраивания в ПЦ сетку.

Целью настоящей работы было исследовать процесс модификации полицианурата на основе дицианового эфира бисфенола А высокорекционноспособным диеновым каучуком с изоцианатными функциональными группами, структуру и свойства образующегося гибридного материала.

#### Экспериментальная часть.

Дициановый эфир бисфенола А, ДЦБА (> 98 % чистоты, Новочебоксарск, Россия) использовали без дополнительной очистки. Олигобутадиендиизоцианат (ОИЦ) с  $MM = 3,2-3,8$  кг/моль (коммерческая марка – Krasol LBD, Опытное производство НИИ Синтетического Каучука, г. Кралупы-над-Влтавой, Чехия). ПЦ-сетки, модифицированные ОИЦ, получали из расплава. Расплавленный ДЦБА ( $T_{пл} = 79$  °С) перемешивали с модификатором в течение 20–30 мин до получения однородной смеси, которую выливали на стекло, обработанное диметилдихлорсиланом. Термоотверждение осуществляли при ступенчатом подъеме температуры: 150 °С – 5 ч, 180 °С – 3 ч, 210 °С – 1 ч. Дополнительное доотверждение образцов ПЦ/ОИЦ перед ДМТА измерениями осуществляли по следующему режиму: 230 °С – 1 ч, 250 °С – 1 ч. Были синтезированы полимеры с содержанием каучука 1, 5, 10, 15, 20, 30 и 40 % вес. Образцы полимеров получали в виде пленок толщиной  $0,5 \pm 0,8$  мм.

ИК-спектры записывали с помощью спектрометра “Perkin Elmer FTIR-2000” в области от 4000 до 500  $cm^{-1}$ . Степень превращения OCN-групп вычисляли, используя дуплет при 2236–2272  $cm^{-1}$ , который отвечает валентным колебаниям цианатной группы. В качестве внутреннего стандарта использовали пик  $CH_3$ -группы при 2968  $cm^{-1}$ .

Температуру начала стеклования ( $T_{нач.ст}$ ) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), используя дифференциальный сканирующий калориметр “General V4.OD DuPont 2000” при скорости нагревания 20 град./мин в интервале температур от -100 до +310 °С. За величину  $T_{нач.ст}$  во всех случаях брали температуру начала процесса стеклования ПЦ составляющей, а не температуру середины этого фазового перехода. Это является целесообразным для сетчатых ПЦ, в которых обычно не достигается полная конверсия цианатных групп и процесс сшивки является незавершенным. Отметим, что в таком случае удается избежать влияния реакции дополимеризации ДЦБА в процессе измерения в динамическом режиме на величину  $T_{нач.ст}$ . Все приведенные калориметрические кривые нормировали к массе образца 1 мг.

Исследования вязкоупругих характеристик образцов осуществляли с помощью метода ДМТА с использованием динамического механического термического анализатора “Polymer Laboratories”. Молекулярную массу отрезков цепей между узлами ПЦ сетки вычисляли по эмпирическому уравнению:

$$\lg G \approx 6 + 293\rho/M_c,$$

где:  $G$  – модуль сдвига (Па),  $\rho$  – плотность полимера ( $г/см^3$ ),  $M_c$  – молекулярная масса отрезков цепей между узлами сетки [17]. Измерения осуществляли в пределах температур от -150 до +320 °С со скоростью нагревания 4 град./мин и частотой 10 Гц.

Содержание гель-фракции ( $\omega_{гель экс.}$ ) определяли путем экстракции из образцов растворимой составляющей.

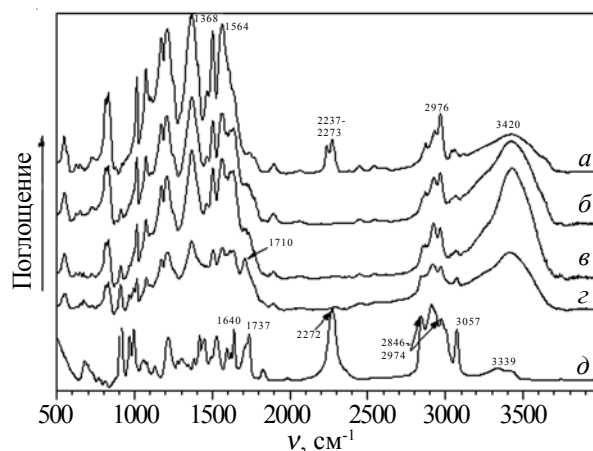
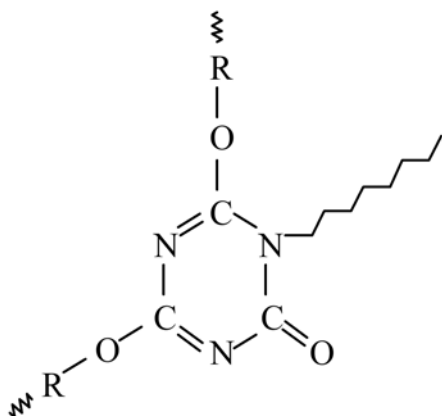


Рис. 1. ИК-спектры индивидуальных ПЦ (а), ОИЦ (д) и ПЦ, модифицированного олигобутадиендиизоцианатом: 10 (б), 20 (в) и 40 % вес. (з)



где: R – остаток бисфенола, а ломаная линия – остаток олигобутадиендиизоцианата

Рис. 2. Фрагмент ПЦ сетки, модифицированной олигобутадиендиизоцианатом

Экстракцию проводили в кипящем ацетоне в аппарате Сокслета в течение 16 ч, нерастворимую фракцию сушили до постоянной массы в вакууме при 70 °С. Теоретическое значение содержания гель-фракции ( $\omega_{\text{гель теор.}}$ ) рассчитывали исходя из предположения, что весь ДЦБА превращается в сетку и не экстрагируется из системы, а линейный компонент (каучук) экстрагируется из системы полностью.

Плотность образцов (среднее значение трех измерений) определяли, используя метод Архимеда при комнатной температуре.

Поверхность образцов, покрытую сплавом Au/Pd, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5400 фирмы Jeol (Япония).

#### Результаты исследования и их обсуждение.

##### Формирование гибридной сетки.

О полимеризации ДЦБА свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения цианатных групп при 2236–2272  $\text{см}^{-1}$ , появление и рост интенсивности полос поглощения при 1564 и 1368  $\text{см}^{-1}$ , которые присущи циануратным циклам [1, 5–8]. В спектре индивидуального полицианурата (рис. 1, спектр *a*) наблюдаются полосы поглощения при 2236–2272  $\text{см}^{-1}$  цианатных групп, которые не прореагировали, что указывает на неполное превращение цианатных групп во время процесса полициклотримеризации ДЦБА. Расчеты показали, что при выбранных условиях синтеза конверсия цианатных групп индивидуального (немодифицированного) ПЦ составляет около 88 %. В ИК-спектрах образцов ПЦ, модифицированных ОИЦ (рис. 1, спектры *b–z*), независимо от композиции, полос поглощения при 2236–2272  $\text{см}^{-1}$  цианатных групп не обнаружено. Известно [18], что изоцианаты при повышенных температурах также вступают в реакцию полициклотримеризации, а в смеси цианатов и изоцианатов возможны как реакции их гомо-, так и социклотримеризации [19], что ведет к формированию гибридной сетки, в узлах которой размещены как циануратные, изоциануратные, так и смешанные триазиновые циклы.

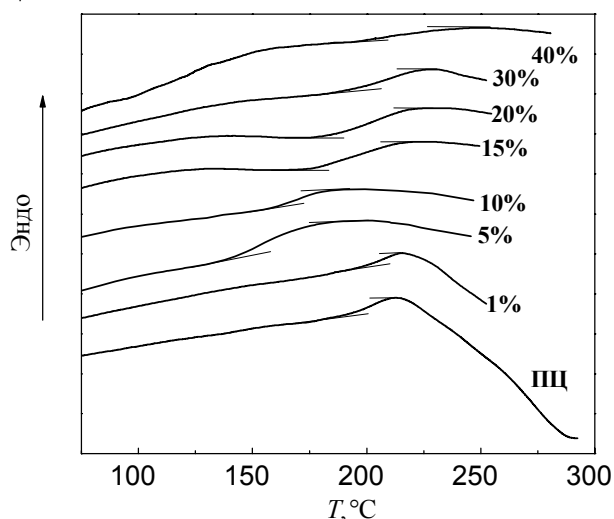


Рис. 3. ДСК термограммы полицианурата, модифицированного олигобутадиендиизоцианатом

нуратные, так и смешанные триазиновые циклы. В ИК-спектре ОИЦ (рис. 1, спектр *d*) наблюдается полоса поглощения при 2272  $\text{см}^{-1}$  изоцианатной группы, которая является изомерной к цианатной группе. Эта полоса отсутствует в спектре отвержденных систем ПЦ/ОИЦ. Это указывает на то, что изоцианатные группы модификатора вступают в реакцию, а появление в модифицированных ПЦ полосы поглощения при 1710  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует об образовании С=О-группы изоциануратного цикла [18, 19]. Учитывая, что в системе есть избыток дицианата, мы считаем, что в ходе синтеза образуются как циануратные, так и смешанные цианурат-изоциануратные циклы (рис. 2), при этом макромолекулы каучука встраиваются в структуру сетки между ее узлами.

Представляло интерес изучить влияние модификатора на степень превращения цианатных групп. Как было отмечено выше, при отверждении индивидуального ДЦБА, в сформированной сетке в силу пространственных ограничений остается некоторое количество непрореагировавших цианатных групп, а при формировании гибридной сетки в присутствии ОИЦ остаточные цианатные группы не обнаруживаются. Можно допустить, что модификатор с концевыми изоцианатными группами способствует более быстрому формированию триазиновых циклов.

##### Теплофизические свойства.

Влияние содержания ОИЦ в системе на теплофизические характеристики модифицированной ПЦ сетки с содержанием модификатора 1, 5, 10, 15, 20, 30 и 40 % вес. было исследовано методом ДСК. На рис. 3 представлены термограммы образцов индивидуального (немодифицированного) ПЦ и образцов ПЦ, модифицированных ОИЦ. Анализ экспериментальных ДСК термограмм позволяет сделать такие основные выводы. В области температур выше 150 °С на каждой кривой присутствует один эндотермический переход, который

Таблица. Зависимость температуры стеклования модифицированных полициануратов от содержания олигобутадиендиизоцианата (по данным ДСК)

Содержание ОИЦ, % вес.	Температура начала стеклования ПЦ компонента, °С
0 (ДЦБА)	194
1	200
5	148
10	162
15	178
20	185
30	196
40	202

отвечает  $T_{ст}$  ПЦ составляющей. В исследованных образцах в области температур выше  $\sim 210$  °С наблюдаются экзотермические эффекты. Известно [3], что такие эффекты в ПЦ системах обусловлены процессом так называемой дополимеризации ПЦ сетки.

Совместимость ПЦ и ОИЦ, а также степень химического встраивания последнего в ПЦ сетку влияют на структуру и характеристики сформированной гибридной сетки. Понятно, что при большем содержании длинноцепочного модификатора в сетке ее эффективная плотность сшивки будет меньше. При уменьшении плотности упаковки сетчатого полимера его  $T_{ст}$  снижается. Хотя полосы поглощения  $2236-2272$   $см^{-1}$ , характерные для непрореагировавших цианатных групп, присутствуют лишь на ИК-спектре индивидуального ПЦ, метод ДСК, как более чувствительный, позволяет зафиксировать тепловой эффект реакции дополимеризации и для образцов ПЦ, модифицированных ОИЦ.

Действительно, из ДСК термограмм, представленных на рис. 3, видно, что наиболее интенсивно

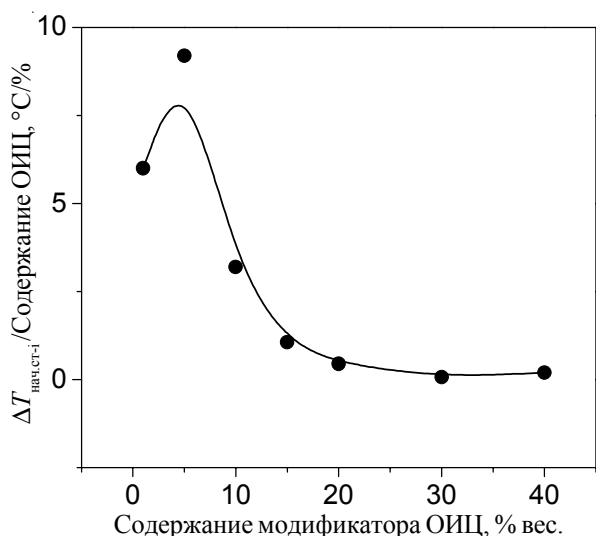


Рис. 4. Влияние модификатора на температуру стеклования сетки (в расчёте на 1 % модификатора)

дополимеризация происходит в индивидуальной ПЦ сетке; с введением и ростом содержания модификатора наблюдается уменьшение экзотермического эффекта, что, безусловно, свидетельствует о повышении конверсии цианатных групп ДЦБА в модифицированных образцах. Из данных термограмм видно, что интенсивный экзотермический эффект (но меньший, чем у индивидуального ПЦ) фиксируется лишь для образца с содержанием модификатора 1 %. В таблице приведены значения  $T_{нач.ст}$  ПЦ составляющей для всех исследованных систем. Было установлено, что  $T_{нач.ст}$  модифицированной ПЦ сетки зависит от содержания ОИЦ.

Как видно из таблицы,  $T_{нач.ст}$  ПЦ сетки возрастает при введении 1 % ОИЦ. Поскольку величина  $T_{нач.ст}$  ПЦ сетки обусловлена в основном плотностью сшивки ПЦ сетки [20], которая, в свою очередь, выше при большей конверсии цианатных групп, то можно прийти к выводу, что модификатор в данном случае действует как катализатор, ускоряя конверсию цианатных групп.

Мы считаем, что резкое снижение  $T_{нач.ст}$  при росте содержания модификатора до 5 % обусловлено разрушением регулярности сетчатой структуры ПЦ при ускоренном синтезе. Очевидно, в этом случае модификатор активно реагирует с цианатными группами, одновременно ускоряя их конверсию и химически встраиваясь в формирующуюся ПЦ сетку. Последнее будет также обуславливать увеличение расстояния между узлами сетки, т. е. уменьшение ее плотности и, следовательно, снижение  $T_{нач.ст}$ .

Далее отмечается рост  $T_{нач.ст}$  с увеличением содержания модификатора до 10–40 %. Рост  $T_{нач.ст}$  может быть связан с выделением модификатора в отдельную фазу [8], или может свидетельствовать о росте конечной степени конверсии цианатных групп. При этом повышение конечной степени конверсии мономера ведет к

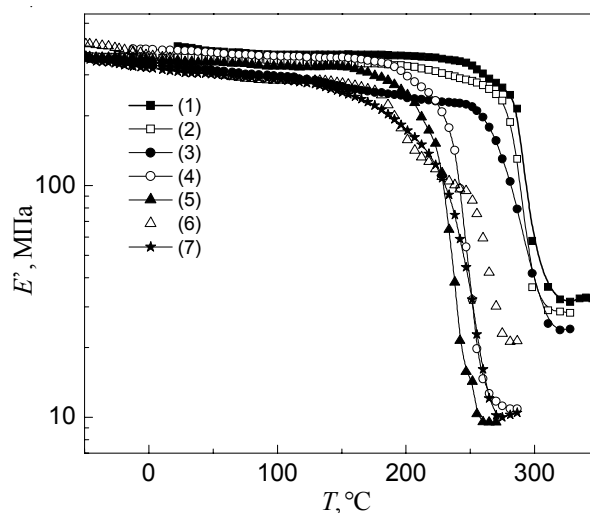


Рис. 5. Температурная зависимость модуля упругости,  $E'$  индивидуального ПЦ (1) и ПЦ, модифицированного олигобутадиендиизоцианатом: 5 (2); 10 (3); 15 (4); 20 (5); 30 (6) и 40 % вес. (7)



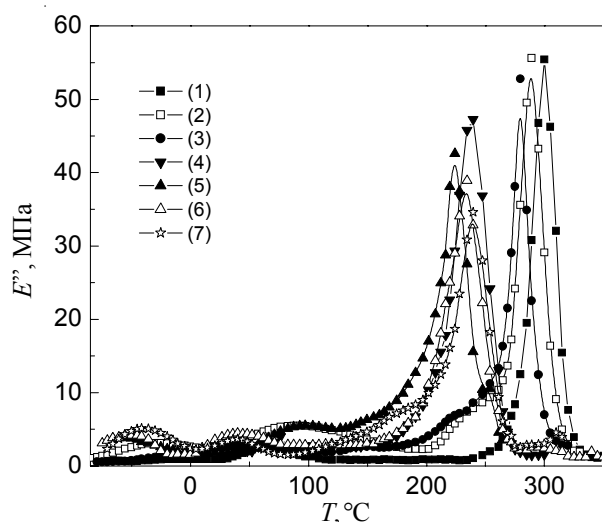


Рис. 6. Температурная зависимость модуля потерь,  $E''$  индивидуального ПЦ (1) и ПЦ, модифицированного олигобутадиендиизоцианатом: 5 (2); 10 (3); 15 (4); 20 (5); 30 (6) и 40 % вес. (7)

формированию густосшитой структуры модифицированной ПЦ сетки, а встраивание модификатора – к формированию дефектных фрагментов (содержащих модификатор) ПЦ сетки. Понятно, что именно конкуренция между этими двумя процессами обуславливает фазовую структуру и свойства модифицированной ПЦ сетки.

Мы вычислили для каждого образца величину  $\Delta T_{\text{нач.ст-1}}$  ( $\Delta T_{\text{нач.ст-1}} = T_{\text{нач.ст. (ПЦ)}} - T_{\text{нач.ст-1(ПЦ-ОИЦ)}}$ ) в расчете на 1 % модификатора ОИЦ. Полученные зависимости приведены на рис. 4. Можно сделать вывод, что наиболее эффективно на  $T_{\text{нач.ст}}$  и, следовательно, на фазовую структуру ПЦ, модификатор влияет при его содержании меньше 10 %, в то время как при содержании модификатора 15–40 % эффективность его влияния на структуру ПЦ сетки значительно меньше и практически не зависит от его концентрации в системе.

#### Вязкоупругие свойства.

Более детально фазовая структура образцов ПЦ, модифицированных ОИЦ, исследована методом ДМТА и описана ниже. Показано, что при увеличении конверсии ДЦБА (при дополнительном прогреве образцов выше 210 °С) фазовая структура и, следовательно,  $T_{\text{ст}}$  модифицированной полициануратной сетки могут существенно меняться.

Чтобы определить, каким образом модификатор влияет на структуру и свойства сетчатого ПЦ, полученного при условии достижения максимальной степени конверсии цианатных групп, были исследованы вязкоупругие свойства образцов ПЦ, модифицированного ОИЦ, с содержанием последнего 5, 10, 15, 20, 30 и 40 %, дополнительно прогретых по 1 ч при температуре 230 и 250 °С. Отметим, что ИК-спектральные исследования показали отсутствие полос поглощения при 2237–2273  $\text{см}^{-1}$ , характерных для цианатных групп во

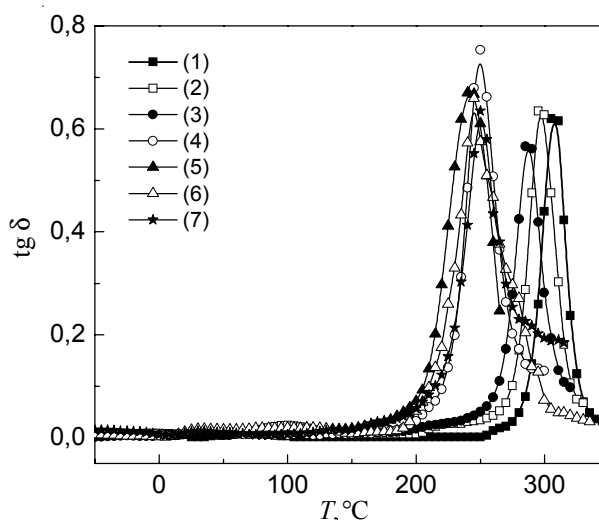


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь,  $\text{tg } \delta$  индивидуального ПЦ (1) и ПЦ, модифицированного олигобутадиендиизоцианатом: 5 (2); 10 (3); 15 (4); 20 (5); 30 (6) и 40 % вес. (7)

всех исследуемых образцов данной серии.

На рис. 5–7 представлены температурные зависимости модуля упругости ( $E'$ ), модуля потерь ( $E''$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) соответственно. Во-первых, анализ представленных зависимостей позволяет сделать вывод, что во всех образцах ПЦ формируется матрицу, поскольку кривые  $E' = f(T)$  модифицированных образцов подобны кривой для исходного ПЦ, а кривые зависимостей  $E'' = f(T)$  и  $\text{tg } \delta = f(T)$  имеют интенсивный максимум в области температур ( $T \approx 280\text{--}300$  °С), близких к  $T_{\text{ст}}$  индивидуальной ПЦ сетки. Во-вторых, модификатор ОИЦ существенно влияет на

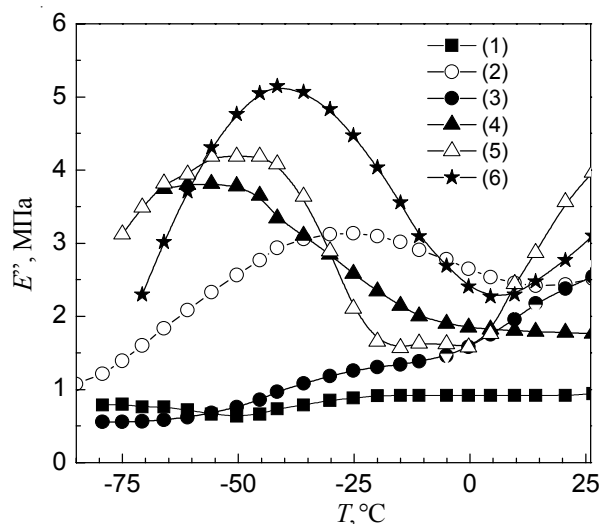


Рис. 8. Температурная зависимость (низкотемпературная область) модуля потерь,  $E''$  индивидуального ПЦ (1) и ПЦ, модифицированного олигобутадиендиизоцианатом: 10 (2); 15 (3); 20 (4); 30 (5) и 40 % вес. (6)

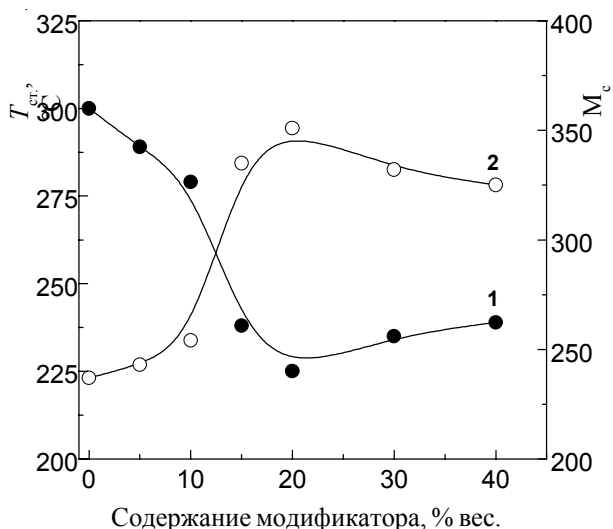


Рис. 9. Зависимость температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) (●) и молекулярной массы ( $M_c$ ) (○) межузловых фрагментов ПЦ сетки от содержания модификатора ОИЦ (по данным ДМТА)

вязкоупругие свойства, а, следовательно, и на микрофазовую структуру исследованных образцов. Об этом свидетельствует изменение температурного положения максимумов  $\text{tg } \delta$  и  $E''$  и изгиба на зависимости  $E''=f(T)$ . Тщательный анализ зависимости  $E''=f(T)$  модифицированных образцов ПЦ в области температур ниже  $0^\circ\text{C}$  (рис. 8) позволяет увидеть наличие малоинтенсивного низкотемпературного максимума, интенсивность которого растет с увеличением содержания ОИЦ. Именно в этой области температур находится  $T_{ст}$  индивидуального ОИЦ ( $T_{ст(\text{ОИЦ})} \approx -45^\circ\text{C}$ ).

Следовательно, можно прийти к выводу, что в образцах с содержанием ОИЦ  $\geq 15\%$  имеет место микрофазовое разделение компонентов системы. Однако следует заметить, что интенсивность релаксационного перехода ОИЦ составляющей в исследованных образцах низкая, что свидетельствует о значительной заторможенности подвижности кинетических сегментов ОИЦ.

Из данных, представленных на рис. 5–7, видно, что по характеру кривых температурных зависимостей  $E'$ ,  $E''$  и  $\text{tg } \delta$  все образцы четко разделяются на две группы: для образцов с содержанием ОИЦ 5–10% вязкоупругие свойства близки к таковым индивидуального ПЦ, в то время как для образцов с содержанием ОИЦ 15–40% значения  $T_{ст}$  на  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  ниже в сравнении с  $T_{ст}$  ПЦ.

Рис. 9 демонстрирует зависимость  $T_{ст}$  ПЦ компонента от содержания ОИЦ в образцах (кривая 1). Видно, что введение небольшого количества модификатора (5–10 вес. %) приводит к уменьшению  $T_{ст}$  ПЦ сетки лишь на  $10\text{--}20^\circ\text{C}$ , при росте доли ОИЦ до 15%  $T_{ст}$  ПЦ компонента уменьшается сразу на  $41^\circ\text{C}$  (сравнительно с образцом с содержанием ОИЦ 10%). Однако при последующем повышении доли ОИЦ до 20% снижение

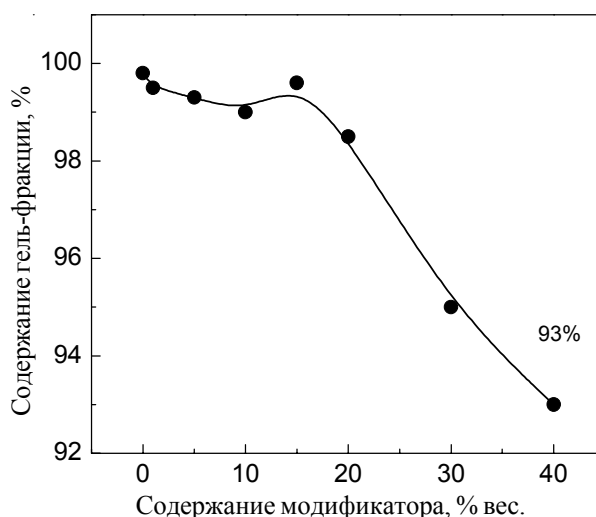


Рис. 10. Зависимость содержания гель-фракции модифицированных ПЦ от концентрации модификатора ОИЦ

$T_{ст}$  ПЦ компонента замедляется, при содержании ОИЦ в системе 30–40% фиксируется некоторое повышение  $T_{ст}$  ПЦ сетки на  $10\text{--}15^\circ\text{C}$ .

Чтобы объяснить полученные результаты, были проведены расчеты молекулярной массы отрезков цепей ( $M_c$ ) между узлами ПЦ сетки с использованием уравнения, приведенного в экспериментальной части. График зависимости  $M_c$  от концентрации ОИЦ в исследованных образцах приведен на рис. 9 (кривая 2). Видно, что чем выше значение  $T_{ст}$  образца, тем меньше молекулярная масса отрезков цепей между узлами сетки, т. е. выше плотность ПЦ сетки, и наоборот. При этом значительное уменьшение плотности сшивки ПЦ сетки наблюдается при увеличении концентрации модификатора ОИЦ до 25%.

Интересно отметить, что при росте содержания ОИЦ до 30–40% фиксируется некоторое повышение

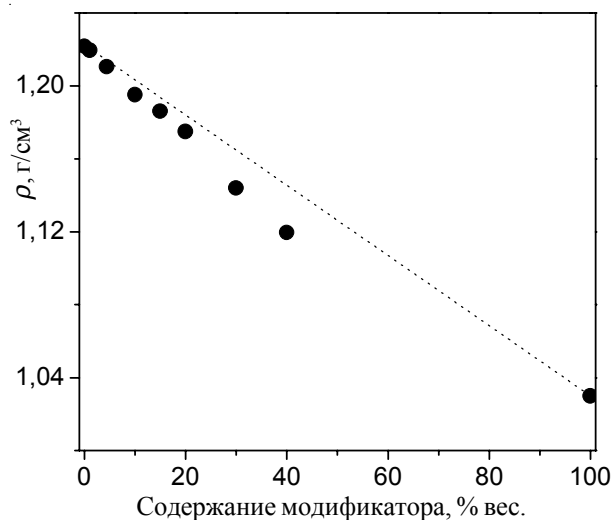


Рис. 11. Зависимость плотности модифицированных ПЦ от содержания модификатора ОИЦ

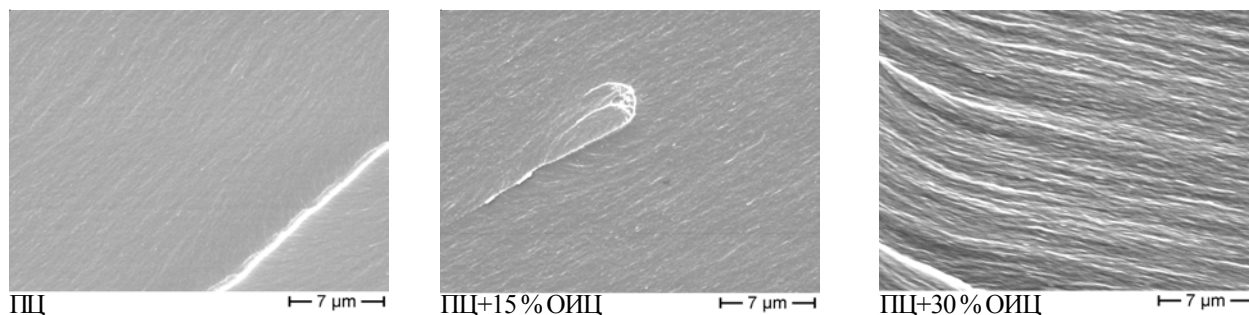


Рис. 12. СЭМ микрофотографии образцов индивидуального ПЦ (а) и ПЦ, модифицированного олигобутадиендиизоцианатом (б, в)

эффективной плотности сшивки ПЦ сетки, одновременно растет и  $T_{ст}$  ПЦ составляющей данных образцов (рис. 5, 6, 9). Следовательно, модификатор ОИЦ изменяет плотность сшивки ПЦ сетки, а это приводит к отмеченным изменениям значений  $T_{ст}$  модифицированной ПЦ матрицы. Увеличение эффективной плотности сшивки сетки имеет место за счет участия ОИЦ в формировании узлов сшивания и его встраивания в структуру сетки, что было подтверждено результатами ИК-спектроскопии.

Полнота конверсии цианатных групп в модифицированной ПЦ сетке достигается за счет снижения ее жесткости и большей подвижности отдельных фрагментов. Очевидно, что в зависимости от содержания ОИЦ в системе доля химически встроенных в ПЦ сетку цепей ОИЦ может изменяться. Исходя из данных ДМТА (рис. 8), мы допустили, что при высоком содержании ОИЦ (> 20 %) возможно формирование его (скорее его невстроенной части) в отдельную микрофазу.

Чтобы подтвердить или опровергнуть данное предположение был проведен золь-гель-анализ образцов сетчатого ПЦ, модифицированных ОИЦ; соответствующие данные приведены на рис. 10. Как видим, образцы с концентрацией модификатора 1–20 % имеют высокое содержание гель-фракции, почти на уровне исходной ПЦ сетки (98,5–99,8 %). В то же время, образцы с содержанием ОИЦ 30 и 40 % характеризуются снижением доли гель-фракции до 95 и 93 % соответственно. Учитывая массовую долю ОИЦ в данных образцах, мы вычислили количество модификатора, который не встраивается в ПЦ сетку во время ее формирования. Оказалось, что в обоих образцах 16–18 % общего количества ОИЦ не встраиваются в сетку и, таким образом, могут формировать отдельную микрофазу. Полученные результаты хорошо согласуются с вышеприведенными данными ДМТА (рис. 8) и данными рис. 11, где приведена зависимость плотности образцов от содержания модификатора. Видно, что существенное снижение плотности, а, следовательно, наибольшее разрушение ПЦ сетки, имеет место для образцов с

содержанием ОИЦ > 20 %.

Морфологию образцов гибридных ПЦ оценивали с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На снимках СЭМ для индивидуального ПЦ видно, что его поверхность однородна и не имеет никаких признаков микрофазового разделения. Такой вид поверхности свидетельствует о значительной гомогенности ПЦ сетки и является характерным для типичных ПЦ [15].

При введении 15 % ОИЦ гомогенная морфология полимера практически не изменяется. Не наблюдается видимого микрофазового разделения и при введении 30 % модификатора. Таким образом, при введении даже 30 % модификатора выделение его в отдельную фазу если и происходит, то в очень малой мере. Это может свидетельствовать о том, что модификатор равномерно распределен в матрице полимера. Возможно, имеет место гетерогенность на уровне < 1 мкм, т. е. наногетерогенность. Мы считаем, что такая фазовая структура реализуется за счет высокой реакционной способности ОИЦ по отношению к формирующейся ПЦ сетке.

#### Выводы.

Таким образом, в настоящей работе исследована модификация сетчатого полицианурата реакционно-способным каучуком с концевыми изоцианатными группами. Установлено, что при полициклотримеризации дицианатного мономера в присутствии каучука, содержащего концевые изоцианатные группы, фрагменты последнего химически встраиваются в структуру формирующейся сетки. При этом молекулы модификатора участвуют в формировании комбинационных (цианурат-изоциануратных) гетероциклов, которые размещаются в узлах гибридной ПЦ сетки. Установлено, что фазовую структуру и свойства модифицированных гибридных ПЦ сеток обуславливают конкурирующие процессы, а именно рост плотности сшивки сетки при увеличении конверсии функциональных групп цианата и рост ее дефектности, возникающей при химическом встраивании модификатора.

### Литература

1. Thermostable polycyanurates. Synthesis, modification, structure and properties. A. Fainleib (Ed.), New York.

Nova Science Publisher, 2010. ISBN 978-1-60876-907-0.

2. McConnell V.P. Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs,

- CEs, benzoxazines and phthalonitriles. High Perform. Compos. 2009, September issue: 49–54.
3. *Grigoryeva O., Fainleib A., Sergeeva L.M.* Thermoplastic polyurethane elastomers in interpenetrating polymer networks. In: Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers. *S. Fakirov* (Ed.), Weinheim, Wiley-VCH, 2005: 325-354. ISBN 978-3-527-30976-4.
  4. *Fainleib A., Grigoryeva O., Pissis P.* Modification of Polycyanurates by Polyethers, Polyesters and Polyurethanes. Hybrid and Interpenetrating Polymer Networks. In: Focus on Natural and Synthetic Polymer Science. *C. Vasile, G.E. Zaikov* (Eds.), New York: Nova Science Publishers, 2006: P. 49-84. ISBN 1-60021-115-1.
  5. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. *I. Hamerton* (Ed.), Glasgow: Chapman & Hall, 1994. ISBN 0 7514 0044 0.
  6. *Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N.* Cyanate ester resins, recent developments. Adv. Polym. Sci. 2000, **155**: 1-99.
  7. *Fainleib A. M., Shantalii T. A., Sergeeva L. M.* Polycyanurate-polyurethane semi-IPNs. Compos. Polym. Mat., 1993, **54**: 14-17.
  8. *Fainleib A. M., Shantalii T. A., Pankratov V. A.* Copolymers of cyanate esters and plastics based on them (review). Compos. Polym. Mat., 1991, **49**: 39-53.
  9. *Uhlig C., Bauer J., Bauer M.* Toughening of highly cross-linked polycyanurates with epoxy- and phenol-terminated butadiene-acrylonitrile rubbers. Macromol. Symp., 1995, **93**: 69-79.
  10. *Uhlig C., Bauer J., Bauer M.* Rubber toughening of polycyanurates. Polym. Mater. Sci. Eng., 1995, **71**: 748-749.
  11. *Porter D. S., Bhattacharjee S., Ward T. C.* Thermally stable elastomeric tougheners for polycyanurate thermosetting systems. Polym. Mater. Sci. Eng., 1998, **79**: 186-187.
  12. *Hillermeier R. W., Hayes B. S., Seferis J. C.* Processing of elastomeric toughened cyanate esters through a modified resin transfer molding technique. Polym. Compos., 1999, **20**, No 1: 155-165.
  13. *Hayes B. S., Seferis J. C., Parker G. A.* Rubber modification of low temperature cure cyanate ester matrices and the performance in glass fabric composites. Polym. Eng. Sci., 2000, **40**, No 6: 1344-1349.
  14. *Cao Z. Q., Mûchin F., Pascault J. P.* Influence of cure cycles on morphologies and properties of rubber- or thermoplastic-modified cyanate ester networks. Polym. Mater. Sci. Eng., 1995., **71**: 752-753.
  15. *Fainleib O. M., Grygoryeva O. P.* Structure and properties of crosslinked poly(bisphenol A)cyanurate modified by methylethylketone oligoisoprene diacylhydrozone. Polymernyy J., 2008, **30**, №1: 14-20.
  16. *Rosovitsky V. F., Shifrin V. V.* Automatic relaxometer. Physical methods of polymer investigations. Kyiv: Naukova Dumka, 1981: 82-91.
  17. *Nielsen L.* Mechanical properties of polymers and polymer compositions. Moscow: Chemistry 1978.
  18. *Tiger R. P., Sarinina L. I., Entelis S. G.* Polymerization isocyanates. Rus. Chem. Reviews, 1972, **41**, № 9: 1672-1695.
  19. *Korshak V. V., Vinogradova S. V., Pankratov V. A., Larina L. F.* Method of producing of copolymers. Patent 520375 USSR, MKIC 08 G 18/06, 1976.
  20. *Georjon O., Schwach G., Gerard J.-F., Galy J., Albrand M., Dolmazon R.* Molecular mobility in polycyanurate networks investigated by viscoelastic measurements and molecular simulations. Polym. Eng. Sci., 1997, **37**, № 10: 1606-1620.

Поступила в редакцию 22 июля 2016 г.



## Структура та властивості сітчастого полі(бисфенол А)ціанурату, модифікованого олігобутадієндізоціанатом

О.П. Григор'єва<sup>1</sup>, О.М. Файнлейб<sup>1</sup>, В.В. Гриценко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, 02160, Київ, Україна

<sup>2</sup>Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

2, вул. Графська, 16600, Ніжин, Чернігівська область, Україна

*Досліджено модифікацію сітчастого поліціанурату (ПЦ) реакційноздатним дієним каучуком з кінцевими ізоціанатними групами – олігобутадієндізоціанатом (ОІЦ). Вміст ОІЦ варіювали від 1 до 40 %. Методом ІЧ-спектроскопії і визначенням вмісту гель-фракції синтезованих зразків встановлено, що при формуванні поліціануратної сітки з диціанового естеру бисфенолу А (ДЦБА) за наявності вище названого каучуку, останній хімічно вбудовується в структуру сітки. При цьому відбуваються паралельні реакції поліциклотримеризації ціанатних і ізоціанатних груп, а також їх кополіциклотримеризація з утворенням комбінованих (ціанурат-ізоціануратних) гетероциклів, які розміщуються в вузлах гібридної ПЦ-ОІЦ сітки. Методами ДМТА, ДСК і СЕМ досліджена мікрофазова структура та морфологія ПЦ-ОІЦ гібридних сіток. Встановлено, що зі збільшенням вмісту модифікатора до 30 – 40 %, його частка, яка не вбудовується в гібридну ПЦ-ОІЦ сітку під час її формування, збільшується до 16 – 18 %, при цьому модифікатор формує окремі мікрофази. Виявлено, що два конкуруючі процеси, а саме, підвищення щільності зшивання сітки при збільшенні конверсії функціональних груп ДЦБА і зростання її дефектності, що виникає при хімічному вбудовуванні модифікатора, визначають кінцеву мікрофазову структуру і властивості ПЦ-ОІЦ гібридних сіток.*

**Ключові слова:** поліціанурат, олігобутадієндізоціанат, вязкопружні властивості, гібридні полімерні сітки, мікрофазова структура.

## Structure and properties of crosslinked poly(bisphenol A)cyanurate modified with oligobutadiene diisocyanate

O.P. Grigoryeva<sup>1</sup>, A.M. Fainleib<sup>1</sup>, V.V. Grytsenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv 02160, Ukraine

<sup>2</sup>Nezhin Mykola Gogol State University  
2, Graftska Street, Nezhin 16600, Chernigov District, Ukraine

*Modification of polycyanurate network (PCN) by reactive rubber terminated with isocyanate end groups, oligobutadienediisocyanate (OIC), was studied. It has been established by using IR-spectroscopy and gel fraction content determination, that at polycyanurate network formation from dicyanate ester of bisphenol A (DCBA) in the presence of above mentioned rubber, the latter is incorporated chemically into the network structure. At that the parallel reactions of polycyclotrimerization of cyanate and isocyanate groups take place as well as their copolycyclotrimerization with formation of combined (cyanurate-isocyanurate) heterocycles in the junctions of the hybrid PCN-OIC network. Microphase structure and morphology of the PCN-OIC hybrid networks were studied by using DMTA, DSC and SEM techniques. It has been settled that the part of the non-incorporated into the hybrid PCN-OIC network modifier increases up to 16 - 18 % with increasing the modifier content up to 30 - 40 % in the system and it forms the separate microphases. It has been revealed that two competitive processes determine the final microphase structure and properties of the PCN-OIC hybrid networks: rise of network crosslink density at increasing conversion of functional groups of the cyanate component, and increasing defectiveness of the network appeared at chemical incorporation of the modifier.*

**Keywords:** polycyanurates, oligobutadienediisocyanate, viscoelastic properties, hybrid polymer networks, microphase structure.