

УДК 541.64:539.3

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК

*Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Л. В. Мозжухина,
Н. П. Апухтина*

Получены взаимопроникающие сетки (ВПС), состоящие из полиуретана (сетка 1) и сополимера стирола с дивинилбензолом (сетка 2) при различном соотношении сеток w_2/w_1 и разном содержании наполнителя (аэросила) в сетке 1. Определены величины плотностей и эффективной плотности сетки ν_e/V образцов ВПС и сравнены с теоретическими величинами, рассчитанными по правилу аддитивности. Показано, что ν_e/V зависит от w_2/w_1 и содержания дивинилбензола в сетке 2. Установлено, что введение в полиуретановую сетку жестких блоков сополимера стирола с дивинилбензолом оказывает такое же действие на макромолекулярную подвижность отрезков цепей между узлами полиуретана, как и введение наполнителя.

Среди работ, посвященных исследованию полимерных смесей, особый интерес представляют появившиеся в последнее время несколько сообщений [1—12], касающихся получения и исследования свойств взаимопроникающих сеток (ВПС). ВПС представляет собой сложную сетку, состоящую из двух трехмерных сетчатых полимеров, химически не связанных, но неразделимых из-за механического переплетения цепей. Обычно используют два метода получения ВПС, описанных в [1—7].

В данной работе были получены и изучены свойства ВПС, состоящих из полиуретана (сетка 1) и сополимера стирола с дивинилбензолом (сетка 2) — полимеров, различных как по способу получения, так и по физико-химическим свойствам. Кроме того, мы ставили своей целью исследование влияния наполнителя, введенного в один из сетчатых полимеров на стадии формирования трехмерной сетки, на свойства ВПС; такая задача в литературе до сих пор вообще не ставилась.

Экспериментальная часть

Для получения ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом предварительно синтезировали образцы полиуретана (ненаполненные и наполненные аэросилом) на основе олигоэтиленгликоловидината (мол. вес 1800) и толуилендиизоцианата. Спивающий агент — trimetilolпропан. Сополимер стирола с дивинилбензолом получали по методике, описанной ранее [13]. При получении ВПС образец полиуретана помещали в сосуд со смесью стирол — дивинилбензол, в качестве инициатора использовали перекись бензоила. После набухания в течение определенного времени образец помещали между стеклами и выдерживали в вакууме при 60° в течение 5 суток. Таким образом получали образцы ВПС с различным соотношением исходных компонентов w_2/w_1 , разным содержанием дивинилбензола в сетке 2 и количеством наполнителя в сетке 1. Для полученных образцов ВПС определяли плотность ρ (методом гидростатического взвешивания в изооктане), величину набухания в ряде растворителей для определения плотности энергии когезии, а также температурные переходы методом диэлектрических потерь.

Результаты и их обсуждение

Изменение ρ в зависимости от весового соотношения сеток, количества спивающего агента в сетке 2 и количества наполнителя в сетке 1 представлены в табл. 1. Наряду с экспериментальной величиной по схеме аддитивности рассчитана теоретическая величина ρ . Величина удельного веса может служить качественной характеристикой изменения плотности сетки, а сравнение экспериментальной и расчетной величин ρ должно позволить получить некоторые сведения об изменении структуры сетки ВПС. Из таблицы видно, что экспериментальные значения плотностей являются «промежуточными» между плотностями индивидуальных сеток, что согласуется с данными работ [4–6], но противоречит результатам Миллара [11], который обнаружил возрастание ρ для ВПС по сравнению с плотностями

Таблица 1

Характеристика ВПС и их плотности

Наполнитель, %	ρ сетки 1, $\text{г}/\text{см}^3$	ρ сетки 2, $\text{г}/\text{см}^3$	ВПС											
			1% ДВБ		2% ДВБ		3% ДВБ		1% ДВБ		2% ДВБ		3% ДВБ	
			w_2/w_1	$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$	w_2/w_1	$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$	w_2/w_1	$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$	w_2/w_1	$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$
				$\text{г}/\text{см}^3$			$\text{г}/\text{см}^3$			$\text{г}/\text{см}^3$			$\text{г}/\text{см}^3$	
0	1,244	1,054	1,053	0,305 0,349	1,196 1,188	1,193 1,188	0,283 0,286	1,195 1,194	1,196 1,198	0,289 0,308	1,190 1,194	1,195 1,193		
0,5	1,245	1,056	1,058	0,412 0,477	1,184 1,177	1,184 1,178	0,175 0,256	1,206 1,199	1,215 1,203	0,242 0,240	1,202 1,202	1,205 1,205		
1,0	1,246	1,057	1,060	0,492 0,554	1,182 1,174	1,179 1,173	0,289 0,462	1,198 1,197	1,202 1,183	0,316 0,328	1,189 1,195	1,192 1,196		
				--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,666 2,985	1,165 1,137
5,0	1,267	1,070	1,080	0,425 0,498	1,199 1,199	1,206 1,198	0,149 0,443	1,219 1,201	1,248 1,210	0,140 0,697	1,208 1,207	1,252 1,179		

Таблица 2

Величины v_e/V для ВПС

Наполнитель, %	$(v_e/V)_{\text{эксп}} \cdot 10^4$			1% ДВБ		2% ДВБ		3% ДВБ				
	сетка 1	сетка 2		w_2/w_1	$v_e/V \cdot 10^4_{\text{эксп}}$	$v_e/V \cdot 10^4_{\text{теор}}$	w_2/w_1	$v_e/V \cdot 10^4_{\text{эксп}}$	$v_e/V \cdot 10^4_{\text{теор}}$	w_2/w_1	$v_e/V \cdot 10^4_{\text{эксп}}$	
		2% ДВБ	3% ДВБ									
0	5	14	30	0,305 0,349 0,412	5,4 5,1 4,0	7,0 7,1 6,1	0,283 0,268 0,175	6,2 5,9 4,6	7,8 7,9 6,0	0,289 0,308 0,242	6,6 6,2 5,0	11,9 12,2 9,8
0,5	4	9	12	0,477	3,9	6,4	0,256	4,7	6,3	0,240	4,4	9,8
				--	--	--	0,305	4,2	6,6	0,297	4,5	10,7
				--	--	--	0,494	4,7	7,7	0,500	4,7	13,7
1,0	5	10	13	0,492 0,554	5,9 5,5	7,5	0,289 0,462	-- 6,6	7,8 8,6	0,328 0,666	5,9 6,2	12,3 16,3
				--	--	--	--	--	--	2,985	7,1	24,6
1,5	6	11	18	0,425 0,498	6,3 6,3	7,5	0,149 0,443	6,7 7,2	7,0 8,6	0,14 0,697	6,9 6,7	8,5 16,4
				--	--	--	0,501	7,0	8,9	--	--	--

исходных составляющих. Видно также, что в некоторых случаях, в частности при небольших w_2/w_1 , $\rho_{\text{эксп}} < \rho_{\text{теор}}$. При увеличении w_2/w_1 и содержания наполнителя величина $\rho_{\text{эксп}}$ приближается к теоретической, а затем становится больше, что особенно заметно при больших w_2/w_1 и наибольшем содержании наполнителя.

Для количественной оценки изменения густоты взаимопроникающих сеток применен метод Флори [14]. Набухающим агентом в этом случае служил диоксан, так как при определении параметра взаимодействия ψ (по температурной зависимости v_e – объемной доли полимера в набухшем образце) индивидуальных полимеров с диоксаном оказалось, что для обеих сеток ψ очень близко. Для расчетов использовали $\psi = 0,30$. Результаты определения эффективной плотности сетки v_e/V представлены в табл. 2 (V – объем полимера, см^3). Здесь же представлены теоретические величины v_e/V , т. е. значения, вычисленные по правилу аддитивности, с учетом величин v_e/V для индивидуальных сеток. Как видно из представленных результатов, во всех случаях $(v_e/V)_{\text{эксп}} < (v_e/V)_{\text{теор}}$.

Казалось бы, что в образцах ВПС эффективная плотность спшивки, определенная экспериментально, должна быть больше рассчитанной по правилу аддитивности, так как «смешение» двух сетчатых полимеров должно приводить в результате к получению более плотной сетки за счет механического переплетения, или захлестов цепей. Такой эффект наблюдали для некоторых систем [6]. Однако для ВПС, полученных на основе полиуретана и полибутиленстирола, значения плотности спшивки были намного меньше, чем для каждой индивидуальной сетки в отдельности. Клемпнер, получивший такие результаты, объяснил этот факт пластифицирующим действием слабоспиртного полибутиленстирола [6].

Для исследованной нами системы эффективная плотность спшивки ВПС является «промежуточной» между плотностями индивидуальных сеток: она больше, чем плотность сетки 1, но меньше значения v_e/V для сетки 2. При объяснении этих результатов мы исходили из развитых нами ранее представлений о структуре наполненных полимеров [15, 16].

ВПС можно рассматривать как наполненные системы, в которых одна из сеток является полимерным наполнителем для другой. В этом случае для описания свойств можно попытаться использовать представления о влиянии наполнителя на структуру сетки, возникающей в его присутствии. Ранее было установлено, что структура сетки полимера, сформированного в присутствии твердой поверхности, всегда отличается от структуры ненаполненного полимера: так, например, эффективная плотность сетки полимера, сформированного в присутствии дисперсного наполнителя, как правило, меньше по сравнению с густотой сетки ненаполненного полимера. При получении ВПС способом, используемым нами, формирование сетки 2 протекает в присутствии уже сформированной сетки 1, т. е. в присутствии твердой поверхности. Поэтому здесь также, как и в наполненном полимере, возможно появление дефектов в сетке за счет уменьшения количества химических узлов и появления «свободных» концов в сетке. Причины образования «дефектных» сеток рассмотрены ранее [15, 16]. Взаимодействие двух факторов – дефектности сетки и переплетения цепей – будут определять структуру образующихся ВПС. Поэтому параметры ВПС, в частности плотность полимера и густота сетки, не будут соответствовать величинам, рассчитанным по правилу аддитивности.

Анализ табл. 2 показывает также, что расхождение между экспериментальной и теоретической величинами v_e/V увеличивается с ростом содержания спивающего агента в сетке 2 и особенно – с ростом содержания сетки 2 в ВПС, т. е. с увеличением w_2/w_1 .

Оба указанных фактора (содержание дивинилбензола в сетке 2 и соотношение w_2/w_1) способствуют возрастанию количества жестких фенильных групп в единице объема, что препятствует образованию, с одной стороны, химических узлов во взаимопроникающей сетке; с другой стороны –

ведет к ожесточению отрезков цепей между ее узлами, что мешает образованию физических узлов, обусловленных взаимодействием полярных групп друг с другом. Последний факт очень существен, так как ранее нами было установлено, что доля физических связей в сетке полизифиретанов очень велика [17]. Введение жестких блоков в сетку 1, как это происходит в описываемых здесь ВПС, уменьшает долю физических связей в общей густоте сетки. Все это и обуславливает возрастание расхождений между экспериментальной и рассчитанной величинами v_e/V .

Одной из характеристик структуры полимера, во многом определяющей физико-химические и механические свойства полимера, является плотность упаковки макромолекул. В применении к сетчатым полимерам можно говорить об изменении плотности упаковки цепей между химическими узлами. Всякое изменение межмолекулярных взаимодействий в системе приводит к изменению плотности упаковки макромолекул. Поскольку формирование сетки 2 происходит в присутствии уже сформированной сетки 1 — наполненной и ненаполненной — и, очевидно, сопровождается адсорбцией растущих цепей на поверхности наполнителя и сетки 1, то следует ожидать изменения плотности упаковки цепей наряду с изменением других параметров. Об изменении плотности упаковки можно судить по сорбции полимерами паров веществ, инертных по отношению к этим полимерам [18–20]. Для сеток 1 и 2, а следовательно, и для ВПС, полученных на их основе, таким сорбатом является гексан. Сорбцию его на полученных образцах мы изучали, используя установку Мак-Бена с пружинными весами. Как видно из рис. 1, все изотермы сорбции гексана исследованными образцами S-образны. К таким изотермам для расчета удельной поверхности, которая служит мерой плотности упаковки, применимо уравнение БЭТ [19]. Результаты расчета удельных поверхностей $S_{уд}$, полученные с применением уравнения БЭТ, приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, $S_{уд}$ для сетки 1 значительно больше, чем для сетки 2. Величины $S_{уд}$ для ВПС являются промежуточными между значениями $S_{уд}$ для индивидуальных сеток, но ближе по величине к $S_{уд}$ для сетки 2. С ростом соотношения w_2/w_1 и содержания аэросила в сетке 1 $S_{уд}$ уменьшается, т. е. плотность упаковки становится больше. Для больших w_2/w_1 плотность упаковки становится даже больше ($S_{уд}$ меньше), чем индивидуальной сетки 2. Значения удельных поверхностей для ВПС и сетки 2 настолько малы, что эти полимеры могут быть отнесены по классификации Киселева [20] к непористым сорбентам, в то время как полиуретан относится (по величине $S_{уд}$) к однопористым сорбентам.

Таким образом, переплетение отрезков цепей двух сеток при большом содержании сетчатого полимера 2 оказывает значительное влияние на

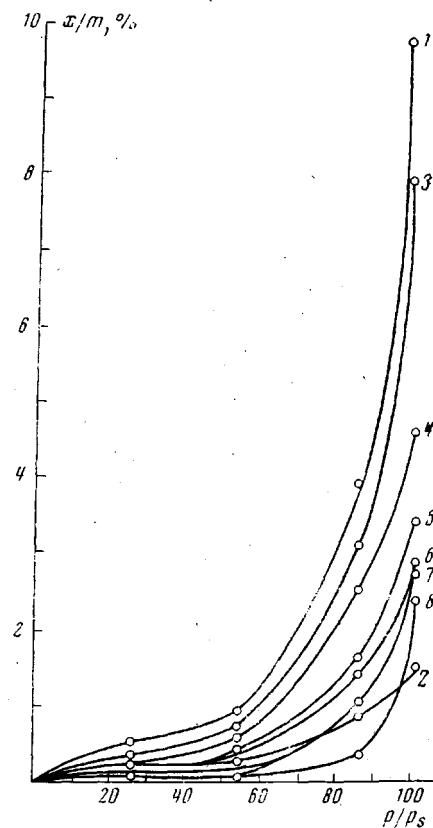


Рис. 1. Изотермы сорбции паров α -гексана. Цифры у кривых — номера образцов в табл. 3

плотность упаковки в ВПС. Это, возможно, обуславливает увеличение плотности образцов ВПС при больших w_2/w_1 , в результате чего в этом случае $\rho_{\text{эксп}}$ становится больше $\rho_{\text{теор}}$ (табл. 1). В то же время плотность энергии когезии образцов ВПС несколько выше, чем индивидуальных сеток (табл. 3). Следовательно, в ВПС межмолекулярное взаимодействие больше, чем в индивидуальных сетках.

Для изучения температурных переходов в ВПС мы применили метод измерения диэлектрических потерь в широком интервале температур (-130 — 120°) на частоте 300 Гц. В исследованном интервале температур для сетки 2 максимум $\tan \delta$ не наблюдали. Поэтому на рис. 2 и в табл. 4

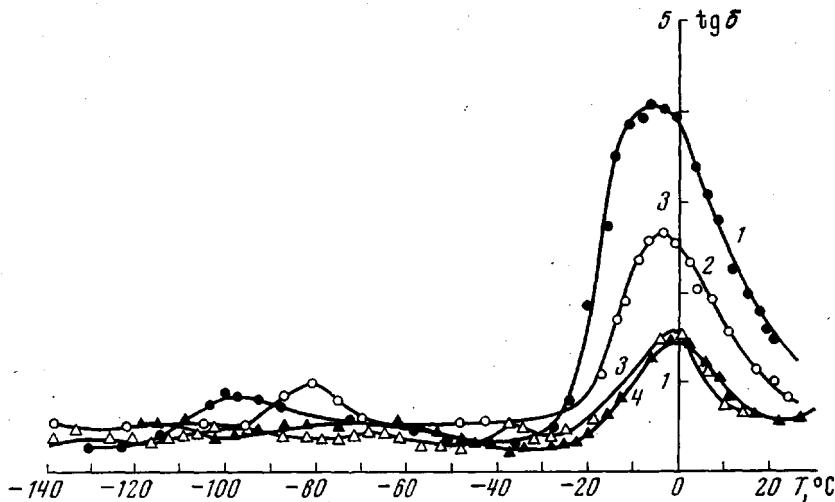


Рис. 2. Зависимость $\tan \delta$ для ВПС с содержанием аэросила 0 (1); 0,5 (2); 1 (3) и 5% (4) при $w_2/w_1=0,5$ (1-3) и 0,7 (4)

представлены результаты исследования температурной зависимости $\tan \delta$ диэлектрических потерь сетки 1 и ВПС, содержащих различные количества наполнителя. Как видно, максимум $\tan \delta$, соответствующий дипольно-сегментальным потерям спирального полиуретана, наблюдается при -10° и смещается до -4° при введении максимального количества наполнителя, что соответствует ранее наблюдавшимся эффектам [21]. Во взаимопроникающих сетках действие наполнителя аналогично описанному. Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что в ВПС, полученной при содержании 1% дивинилбензола в сетке 2, максимум $\tan \delta$ практически не смещается. Однако при увеличении содержания дивинилбензола до 3%, т. е. при ожесточении отрезков цепей между узлами в сетке 2 в ВПС наблюдается смещение $\tan \delta_{\text{макс}}$ по сравнению с индивидуальной сеткой 1 на 5° . В напол-

Таблица 3

Удельная поверхность и плотности энергии когезии K
некоторых образцов

Образец, №	Полимер	w_2/w_1	Наполнитель, %	$S_{\text{УД}}$, m^2/m^3	K , $kg\cdot m^2/m^3$	Образец, №	Полимер	w_2/w_1	Наполнитель, %	$S_{\text{УД}}$, m^2/m^3	K , $kg\cdot m^2/m^3$
1	Сетка 1	—	—	24,20	84 ± 1	6	ВПС	0,3	5	8,37	—
2	Сетка 2	—	—	4,96	$95 \pm 1,5$	7	»	0,66	1	4,03	—
3	ВПС	0,3	—	20,10	$100 \pm 1,6$	8	»	2,98	1	2,03	—
4	»	0,3	0,5	16,12	$100 \pm 1,5$	9	»	0,443	—	—	$100 \pm 1,6$
5	»	0,3	1	11,16	—						

ненных ВПС при содержании дивинилбензола в сетке 2, равном 3%, смещение максимума диэлектрических потерь также составляет 4–5°. Можно утверждать, что введение в сетку 1 жестких блоков сетки 2 оказывает такое же действие на молекулярную подвижность отрезков цепей между узлами полиуретана, как и введение наполнителя.

Анализ табл. 4 и рис. 2 показывает также, что под совместным влиянием наполнителя и отрезков цепей жесткой сетки 2 максимум диэлектрических потерь смещается на 10°, т. е. наблюдается уменьшение молекулярной подвижности отрезков цепей между узлами в сетке 1. Абсолютная величина $\text{tg } \delta$ при этом сильно падает, что также свидетельствует об ожесточении цепей сетки 1.

Таким образом, «смещение» гибкой сетки 1 с жесткой сеткой, так же как и введение наполнителя в полимер, приводит к уменьшению гибкости отрезков цепей, а следовательно, и молекулярной подвижности сетки 1 вследствие конформационных ограничений, накладываемых жесткими блоками сетки 2.

Полученные данные показывают, что свойства ВПС в значительной мере зависят от свойств составляющих сеток. Если ВПС рассматривать как наполненную систему, в которой одна из составляющих сеток является наполнителем для другой, то к таким системам можно применить развитые ранее представления [15, 16] о влиянии наполнителя на структуру полимерных сеток.

Рассмотрение ВПС как наполненных микрогетерогенных систем дает возможность объяснить ряд свойств таких систем, которые не могут быть описаны на основе представлений, развитых для смесей полимеров.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Shibayama, J. Suzyki, Rubber Chem. and Technol., 40, 476, 1967.
2. L. H. Sperling, D. W. Friedman, J. Polymer Sci., 7, A-2, 425, 1969.
3. L. H. Sperling, H. F. George, D. A. Thomas, Polymer Preprints, 11, 477, 1970.
4. L. H. Sperling, D. W. Taylor, M. L. Kirpatrick, J. Polymer Sci., C14, 2815, 1970.
5. L. H. Sperling, D. W. Taylor, M. L. Kirpatrick, J. Appl. Polymer Sci., 14, 73, 1970.
6. D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, J. Elastoplast., 3, 2, 1971.
7. D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, J. Polymer Sci., 8, A-2, 921, 1970.
8. H. L. Frisch, D. Klempner, K. C. Frisch, T. K. Kwei, Polymer Preprints, 11, 483, 1970.
9. T. Matsuo, T. K. Kwei, D. Klempner, H. L. Frisch, Polymer Engng Sci., 10, 327, 1970.
10. H. L. Frisch, D. Klempner, K. C. Frisch, J. Polymer Sci., B7, 11, 1969.
11. J. R. Millar, J. Chem. Soc., 1960, 11.
12. E. J. Cluff, E. K. Gladoling, K. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
13. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 8, 1895, 1966.
14. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
15. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Н. И. Бинькевич, С. И. Омельченко, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., Б10, 816, 1968.
16. Л. М. Сергеева, Т. Т. Савченко, Ю. С. Липатов, Л. А. Копцева, Каучук и резина, 1969, № 6, 17.
17. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1967, стр. 131.
18. А. А. Гагар, М. В. Цилиногорская, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.
19. С. Грэг, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970.
20. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 23, 452, 1949.
21. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 738, 1970.