

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 3

1978

УДК 541.64 : 539.2

СТРУКТУРА ВЗАЙМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТА

*Шилов В. В., Карабанова Л. В., Липатов Ю. С.,
Сергеева Л. М.*

Получены взаимопроникающие полимерные сетки на основе полиуретана и полиуретанакрилата. Методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей исследован характер микрогетерогенностей во взаимопроникающих полимерных сетках и изменение их с составом. На основе экспериментальных данных рассчитаны средний квадрат флуктуации электронной плотности в таких сетках, интенсивность рассеяния, экстраполированная к нулевому углу, толщина переходного слоя между двумя фазами составляющих сеток, удельная внутренняя поверхность, протяженность областей гетерогенностей, средние радиусы максимальных областей гетерогенностей в сетках. Показано, что взаимопроникающие полимерные сетки характеризуются большой интенсивностью рассеяния, что свидетельствует о гетерогенности структуры. Величина областей гетерогенности, представляющих собой включения одной сетки в матрицу второй, зависит от состава сеток и наиболее резко меняется в области средних составов, что обусловлено обращением фаз. Толщина переходного слоя составляет 20–40 Å.

В ряде работ [1–3], посвященных синтезу и исследованию свойств взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), основным положением является то, что сетки химически не взаимодействуют друг с другом и образуют однородную систему, образованную в результате взаимопроникновения отрезков цепей одной сетки в ячейки другой сетки-матрицы. Однако вследствие того, что компоненты ВПС являются термодинамически несовместимыми, представления о взаимопроницаемости компонентов на молекулярном уровне идеализированы. Реальные ВПС представляют собой системы с различной степенью гетерогенности, связанной с микрорасслоением и образованием переходной области [4]. В связи с этим существенно изучить характер микрогетерогенностей и изменение их размеров с составом ВПС.

Данная работа посвящена исследованию микрогетерогенной структуры ВПС на основе полиуретана (ПУ) и полиуретанакрилата (ПУА) методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Как известно, этот метод позволяет оценить размеры и характер неоднородностей порядка 10–1000 Å [5–7].

Для получения взаимопроникающих полимерных сеток синтезировали олигоуретанакрилат на основе метакрилового эфира этиленгликоля, толуилендиизоцианата и полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой 600 методом, описанным ранее [8]. При получении полиуретана использовали аддукт триметилолпропана с толуилендиизоцианатом и полиоксипропиленгликоль с $M=2000$. ВПС готовили следующим образом: олигоуретанакрилат с введенным в него инициатором (ДАК) смешивали с формолимером полиуретана в общем растворителе — хлористом метилене. Из полученной смеси формировали на тефлоне пленки, которые затем выдерживали в вакууме при комнатной температуре для удаления растворителя. Полученные пленки отверждали в вакууме при 75° в течение 48 час.

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей исследуемыми ВПС получали на малоугловом дифрактометре в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с коллимацией первичного

лучка по методу Кратки [9–11]. Монохроматизация излучения достигалась посредством полного внутреннего отражения [12] и никелевого фильтра. Рассеянное излучение регистрировали сцинтилляционным счетчиком. Для управления работой основного счетчика использовали монитор, регистрирующий флуоресцентное излучение от выходной щели камеры и функционирующий по методу [13]. Съемку проводили в режиме автоматического шагового сканирования счетчика. Результаты регистрировали на ленте цифропечатающего устройства.

Для приведения кривых рассеяния к абсолютной шкале использовали метод, разработанный Кратки [14–16]. Стандартный образец Lupolen'a, интенсивность рассеяния которым использовали при соответствующих расчетах, был получен из лаборатории Кратки *.

При обработке экспериментальных данных были найдены следующие величины:
 а) средний квадрат флуктуации электронной плотности $\langle \Delta n^2 \rangle = (\rho - \bar{\rho})^2 = \varphi(1-\varphi)(\Delta \rho)^2$ [5, 17]; б) интенсивность рассеяния, экстраполированная к нулевому углу [5–7, 23]; в) толщина переходного слоя E [5, 17, 18]; г) удельная внутренняя поверхность S/V [5, 17]; д) протяженность областей гетерогенности l_c [5, 19, 20]; е) средние размеры областей негомогенности l_p [20, 21]; ж) средние радиусы максимальных областей гетерогенности [5–7, 22, 23].

На рис. 1 приведены нормированные к абсолютным значениям кривые интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в исследуемых образцах. Можно отметить некоторые особенности этих кривых.

Кривые для полиуретана и полиуретанакрилата, в отличие от таковых для ВПС, характеризуются очень низким уровнем интенсивности рассеяния. Это является обычным для аморфных, в том числе и для сетчатых, гомополимеров [23–32] и свидетельствует об отсутствии ощущимых флуктуаций электронной плотности этих веществ на уровне надмолекулярных образований. Иными словами, подобные полимеры не обладают ярко выраженной гетерогенностью структуры. Следовательно, исследуемые индивидуальные сетчатые полимеры (полиуретан и полиуретанакрилат) в этом смысле не проявляют каких-либо особенностей и характеризуются малой контрастностью структуры.

Кривые для ВПС, как видно из рис. 1, характеризуются большой интенсивностью малоуглового рассеяния. При этом в области небольших содержаний одного из компонентов наблюдается рассеяние, типичное для гетерогенных систем разбавленного типа. Отсутствие эффектов межчастичной интерференции в данном случае свидетельствует об отсутствии корреляций во взаимном расположении областей гетерогенности. Интенсивное рассеяние, вероятно, вызвано наличием в ВПС областей гетерогенности, представляющих собой включения одного из компонентов в матрицу второго. Поскольку исходные полимеры отличаются по электронной плотности (0,568 и 0,602 $e/\text{моль}\cdot\text{см}^3$ соответственно), наличие таких включений приводит к значительным флуктуациям электронной плотности и, как следствие, к резкому возрастанию интенсивности малоуглового рассеяния.

Для ВПС в области средних составов (40–75 % полиуретанакрилата) характерно проявление интерференционных эффектов вследствие проявления корреляции во взаимном расположении областей гетерогенности. Это может быть связано с увеличением концентрации взаимопроникающих включений обоих компонентов. На основании этого схематически гетерогенная структура ВПС при малых количествах одного из компонентов и при средних концентрациях представлена на рис. 2.

Из рис. 3, на котором представлены зависимости $\langle \Delta n^2 \rangle$ и $\tau(0)$ от концентрации видно, что обе кривые имеют ярко выраженные максимумы. Кривая 1 имеет максимум при 75 % полиуретанакрилата, кривая 2 – при 50 %. Известно, что $\langle \Delta n^2 \rangle$ и $\tau(0)$ связаны с рассеивающей способностью в области малых углов. Однако первая из них является интегральной характеристикой системы и определяется разностью электронных плотностей в микрообластях и плотностью упаковки этих областей; вторая связана с характеристиками рассеивающего объекта соотношением [23]: $\tau(0) =$

* Мы признательны проф. О. Кратки за предоставление калибровочного образца.

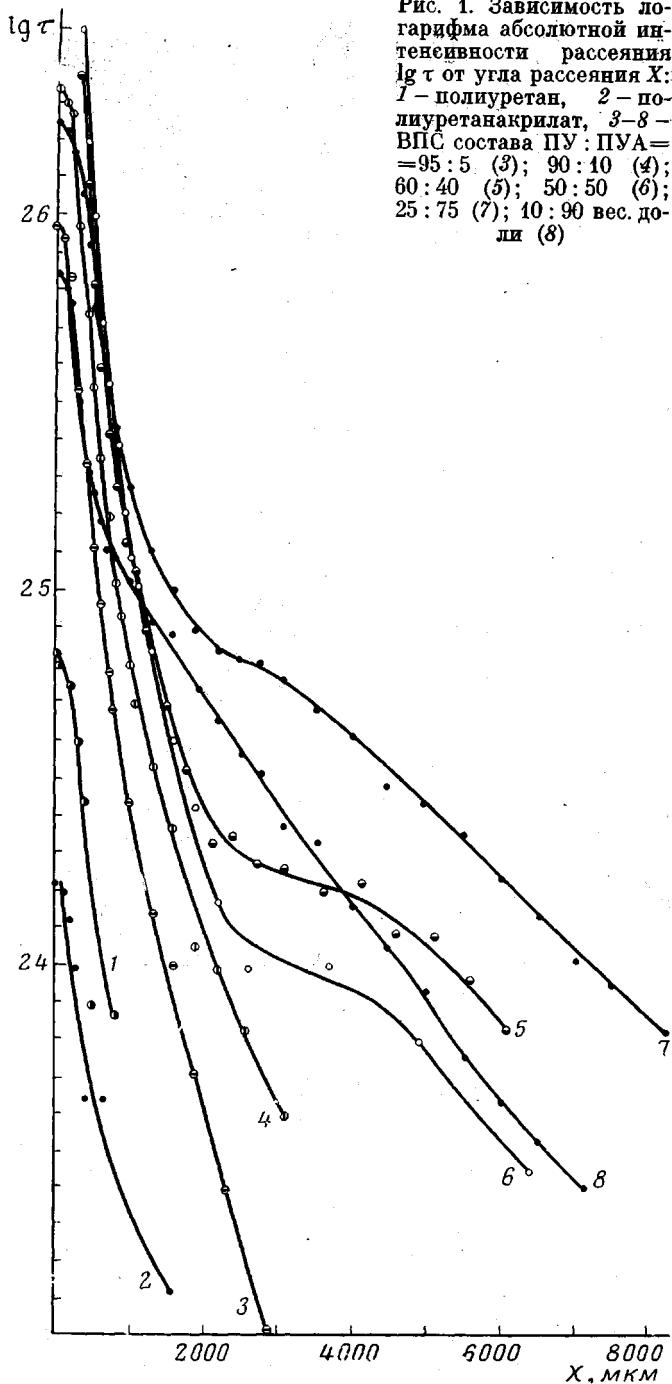


Рис. 1. Зависимость логарифма абсолютной интенсивности рассеяния $\lg \tau$ от угла рассеяния X :
 1 – полиуретан, 2 – полиуретанакрилат, 3–8 – ВПС состава ПУ : ПУА =
 = 95 : 5 (3); 90 : 10 (4);
 60 : 40 (5); 50 : 50 (6);
 25 : 75 (7); 10 : 90 вес. до-
 ли (8)

$=NR^5\Delta\rho^2$, где N – плотность упаковки частиц, R – средний радиус наибольших областей гетерогенности, $\Delta\rho^2$ – квадрат разности электронных плотностей между компонентами.

Следовательно, при наличии разных по размерам областей гетерогенности концентрационная зависимость $\tau(0)$ характеризует гетерогенность системы на уровне больших из них. Таким образом, максимумы на кривых рис. 3, наблюдаемые при различном содержании полиуретанакрилата, можно связать с увеличением размеров областей гетерогенности при уменьшении содержания полиуретанакрилата от 75 до 50 %. Следовательно, ко-

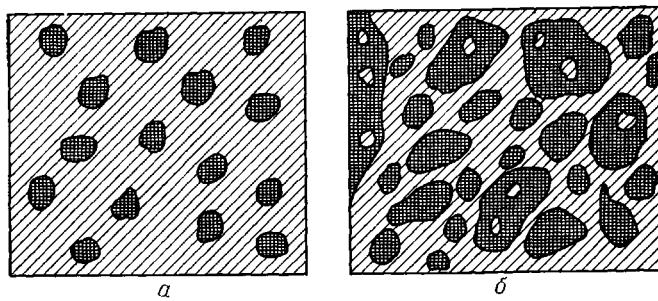


Рис. 2. Схематическое изображение двухфазной структуры ВПС при малой плотности упаковки (а) и плотной упаковке гетерогенных областей (б)

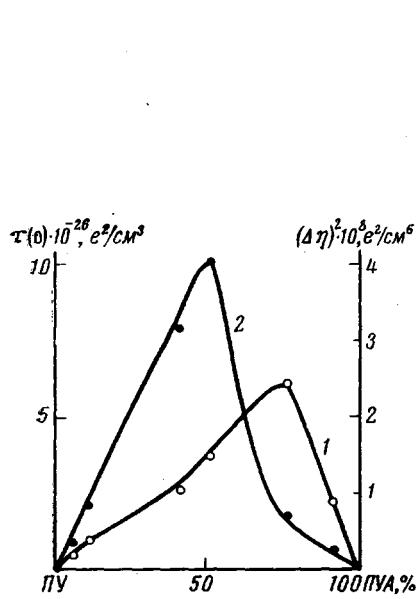


Рис. 3

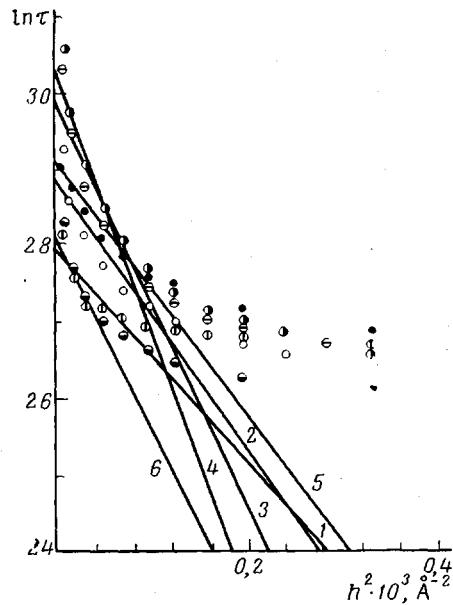


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость флюктуаций электронной плотности ($\Delta\eta$)² в ВПС (1) и абсолютной интенсивности рассеяния, экстраполированной к нулевому углу $\tau(0)$ (2)

Рис. 4. Зависимость натурального логарифма абсолютной интенсивности от $h^2 = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

(θ – половина угла рассеяния). Сплошными линиями показаны касательные к внутренним участкам кривых. Соотношение сеток в ВПС (вес. доли): ПУ : ПУА = 95 : 5 (1); 90 : 10 (2); 60 : 40 (3); 50 : 50 (4); 25 : 75 (5); 10 : 90 (6)

личество больших частиц в единице объема при 50% полиуретанакрилата в ВПС максимально. Однако общая плотность областей гетерогенности имеет наибольшее значение при 75%, как и следует из рис. 3.

Различие в размерах областей микрогетерогенности можно оценить по зависимости $\ln \tau = f(2\theta)^2$, где 2θ – угол рассеяния [5–7, 22, 23]. Справедливость такой оценки, как известно [5], связана с отсутствием интерференционных эффектов, обусловленных корреляцией во взаимном расположении областей гетерогенности. Однако в известном приближении можно сделать оценку максимальных радиусов областей гетерогенности, используя данные об угле наклона касательной, проведенной к внутренней части кривых рассеяния, т. е. в области наименьших углов. На рис. 4 показаны соответствующие зависимости $\ln \tau = f(2\theta)^2$. В таблице приведены величи-

Параметры гетерогенности в ВПС

Состав сеток	$l_c, \text{ \AA}$	$\Delta\rho^2 \cdot 10^6$ (e·моль) ² /см ⁶	$R, \text{ \AA}$
ПУ	550	1,3	
ПУ:ПУА = 95:5	440	451,8	360
90:10	475	507,6	480
60:40	454	585,2	450
50:50	533	602,0	730
25:75	123	1284,1	430
10:90	134	967,1	540
ПУА	280	1,1	

ны наибольших средних радиусов, рассчитанных на основании рис. 4 для всех исследуемых ВПС. Из таблицы видно, что максимальное значение радиусов областей гетерогенности наблюдается при 50% полиуретанакрилата, в то время как наименьшее для 5% и 75% ПУА.

Таким образом, эти данные находятся в хорошем соответствии с концентрационной зависимостью $\tau(0)$ (рис. 3), которая имеет максимум также при 50% полиуретанакрилата. В то же время уменьшение радиуса частиц при переходе к 75%-ному содержанию указанного полимера (с учетом большой концентрации этих частиц) находится в соответствии со сдвигом максимума концентрационной зависимости $\Delta\eta^2$ в данной области концентраций. Однако сравнительно небольшая величина $\Delta\eta^2$ при 40% полиуретанакрилата указывает на то, что при 75% полиуретанакрилата средний размер включений значительно меньше.

Полученные результаты свидетельствуют о развитии существенной гетерогенности в ВПС и подтверждают выводы, сделанные нами ранее [33] о том, что ВПС нельзя рассматривать как гетерогенную двухфазную систему с равномерным распределением фаз в объеме ВПС. Причина этого заключается в термодинамической несовместимости компонентов, которая ведет к расслоению на составляющие фазы, происходящему в процессе полимеризации ВПС. Вследствие медленной кинетики разделения фаз из-за большой вязкости полимерных систем полное разделение фаз в процессе формирования ВПС не происходит. В результате образуется переходная область, так же как и в смесях линейных полимеров [34]. Это подтверждается и нижеследующими результатами.

Степень отклонения характеристик системы от аддитивных величин характеризует влияние межфазных эффектов на свойства системы [35].

На рис. 5 представлена концентрационная зависимость отношения разности электронной плотности, вычисленной на основании данных по рассеянию (таблица), к величине $\Delta\rho_{\text{теор}}$, равной разности электронных плотностей чистых компонентов. Видно, что указанная зависимость изменяется от 0,65 до 0,95 при увеличении содержания полиуретанакрилата от 5 до 95%. Следовательно, в области малых концентраций данного полимера аддитивность плотностей выражена в меньшей степени.

Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в области наибольших углов для всех исследованных ВПС показывают значительное отклонение от закона Порода [21]. Это свидетельствует о том, что данные системы не принадлежат к типу идеальных двухфазных систем [18], для которых на границе фаз плотность изменяется скачком. Для таких объектов в соответствии с методикой, разработанной Фонком [18], можно произвести оценку толщины переходного слоя, в котором изменение плотности при переходе от одной фазы к другой имеет плавный характер.

Из рис. 6, на котором приведена концентрационная зависимость толщины переходного слоя для исследованных ВПС, видно, что при увеличении содержания полиуретанакрилата толщина переходного слоя уменьшается от 40 (10%) до 20 \AA (40% и выше).

Усредненной характеристикой размеров областей гетерогенности является величина l_c — протяженность областей гетерогенности. Концентрационная зависимость этой характеристики представлена на рис. 7 (кривая 1).

Наиболее характерной особенностью этой зависимости является разрыв кривой в области 50–75% полиуретанакрилата: до 50% l_c в среднем равно 450 Å, а после 75% — 130 Å. Это дает количественное подтверждение сдвига максимума на концентрационной зависимости $\Delta\eta^2$ (рис. 3) в область 75% полиуретанакрилата по сравнению с максимумом концентрационной зависимости $\tau(0)$.

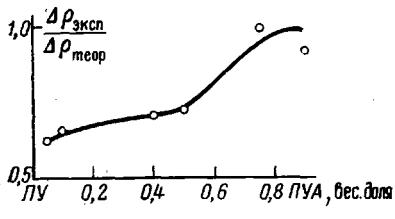


Рис. 5

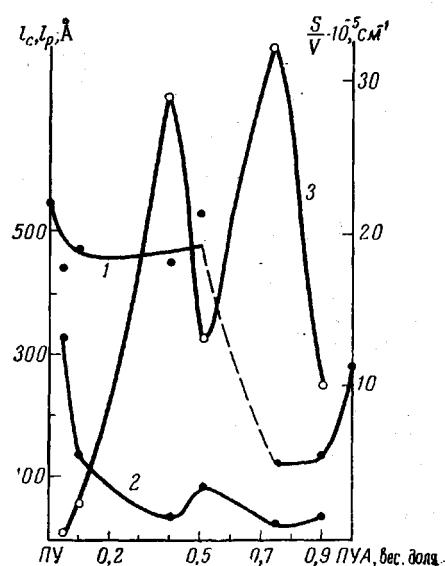


Рис. 6

Рис. 7

Рис. 5. Концентрационная зависимость отношения разности электронной плотности двух фаз, определенной из данных по рассеянию, к разности между плотностями идеальной двухфазной структуры

Рис. 6. Концентрационная зависимость межкомпонентного перехода слоя в ВПС

Рис. 7. Концентрационная зависимость интегральной протяженности областей гетерогенности l_c (1), среднего размера малых областей гетерогенности l_p (2) и удельной внутренней поверхности ВПС S/V (3)

Разрывной характер концентрационной зависимости l_c можно объяснить явлением обращения фаз в области 50–75% полиуретанакрилата, причем наблюдаемая зависимость свидетельствует о том, что вплоть до 50% полиуретанакрилата в ВПС полиуретан является непрерывной фазой. Резкий скачок величины l_c при переходе от матрицы-полиуретана к матрице-полиуретанакрилату можно объяснить следующим образом. Вследствие термодинамической несовместимости компонентов ВПС, как указывалось выше, в процессе формирования ВПС происходит микрорасслоение и появление фазовых образований одной сетки в матрице другой. Но скорость образования сеток различна: олигоуретанакрилат отверждается в течение 5 час., в то время как для полного отверждения полиуретана необходимо 48 час. Поэтому если матрицей является полиуретан, то образовавшиеся в ней частицы новой фазы полиуретанакрилата имеют возможность ассоциироваться в более крупные образования. В случае, когда в смеси подавляющее количество олигоуретанакрилата, он отверждается раньше и образует жесткий каркас, в котором перемещение образований полиуретана невозможно. В связи с изложенным, обращение фаз резко изменяет среднюю величину протяженности дисперсной фазы.

Кривая 2 на рис. 7 представляет собой концентрационную зависимость l_p в ВПС. Максимальное значение l_p при 5% полиуретанакрилата, равное 330 Å, в сопоставлении с величиной l_c при данной концентрации, равной 450 Å, свидетельствует о незначительном разбросе размеров частиц при этой концентрации. При увеличении содержания полиуретанакрилата до 10 и затем до 40 и 50% проявляется уменьшение l_p до 140, 45 и 80 Å соответственно. Это при сравнении с величинами l_c , равными 470 (10%), 450 (40%) и 530 Å (50% ПУА), свидетельствует об увеличивающемся разбросе размера областей гетерогенности, т. е. размер наименьших частиц уменьшается, но в то же время растет число крупных фазовых образований. При подходе к средним концентрациям возможно образование не только дисперсных частиц полиуретанакрилата в полиуретане, но также и частиц полиуретана в крупных фазовых образованиях полиуретанакрилата.

Таким образом, максимальная полидисперсность системы наблюдается при средних концентрациях.

На кривой 3 рис. 7 приведена концентрационная зависимость удельной внутренней поверхности S/V для исследуемых ВПС. Увеличение S/V с приближением к области средних концентраций ВПС, очевидно, связано с увеличением количества включений полиуретанакрилата или полиуретана в единице объема ВПС. Минимум на концентрационной зависимости S/V при 50% полиуретанакрилата связан с увеличением размеров областей гетерогенности (l_c , l_p , R).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что ВПС характеризуются гетерогенностью структуры. Величина областей гетерогенности изменяется в зависимости от состава ВПС и наиболее резко меняется в области средних составов, что обусловлено обращением фаз. Вероятно, эти структурные особенности ВПС определяют физико-химические и механические свойства ВПС. Именно структурная гетерогенность ВПС ведет к появлению аномалий при исследовании зависимости состав — свойство.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
6 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, J. Elastoplast., 3, 2, 1971.
2. K. C. Frisch, D. Klempner, S. K. Mukherjee, J. Appl. Polymer Sci., 18, 689, 1974.
3. A. A. Donatelli, L. H. Sperling, D. A. Thomas, Macromolecules, 9, 671, 1976.
4. Ю. С. Липаров, А. Е. Несторов, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, Т. Д. Игнатова, Докл. АН СССР, 220, 637, 1975.
5. A. Guinier, G. Fournet, Small Angle Scattering of X-Rays, N. Y., 1955.
6. O. Kratky, Pure Appl. Chem., 12, 483, 1966.
7. O. Kratky, I. Pilz, Quart. Rev. Biophys. 5, 481, 1972.
8. Б. Б. Магдунец, Успехи химии полиуретанов, «Наукова думка», 1972, стр. 67.
9. O. Kratky, Z. Elektrochem., 58, 49, 1954.
10. O. Kratky, Z. Electrochem., 62, 66, 1958.
11. O. Kratky, Z. Skala, Z. Elektrochem., 62, 73, 1958.
12. E. Schnabel, R. Hosemann, B. Röde, J. Appl. Phys., 43, 3237, 1974.
13. Ch. Kratky, O. Kratky, E. Wrentschur, Acta Phys. Austriaca, 41, 105, 1975.
14. O. Kratky, I. Pilz, P. J. Schmitz, J. Colloid Interface Sci., 21, 24, 1966.
15. I. Pilz, O. Kratky, J. Colloid Interface Sci., 24, 211, 1967.
16. I. Pilz, J. Colloid Interface Sci., 30, 140, 1969.
17. C. G. Vonk, Calculations with Absolute Intensities in the Program FFSAXS 2, Central Lab. Fis. Chem., DSM, Geleen, Netherlands, 1975.
18. C. G. Vonk, J. Appl. Crystallogr., 6, 81, 1973.
19. G. Porod, Kolloid-Z., 124, 83, 1951.
20. G. Porod, Kolloid-Z., 125, 51, 1952.
21. W. Ruland, J. Appl. Crystallogr., 4, 70, 1971.
22. G. F. Neilson, J. Appl. Phys., 43, 3733, 1972.
23. G. F. Neilson, S. A. Jabarin, J. Appl. Phys., 46, 1175, 1975.
24. J. H. Wendorf, E. W. Fischer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 251, 884, 1973.

25. *J. H. Wendorf, E. W. Fischer*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **251**, 876, 1973.
 26. *J. Rathie, W. Ruland*, Colloid Polymer Sci., **254**, 358, 1976.
 27. *W. Ruland*, Pure Appl. Chem., **18**, 489, 1969.
 28. *R. Perret, W. Ruland*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **247**, 835, 1971.
 29. *D. R. Uhlmann, A. L. Renninger, S. D. Kritchevsky, J. V. Sande*, J. Macromolec. Sci., **B12**, 153, 1976.
 30. *P. J. Harget, S. M. Aharoni*, J. Macromolec. Sci., **B12**, 209, 1976.
 31. *Lin Wen, E. J. Kramer*, J. Appl. Phys., **44**, 4288, 1973.
 32. *В. В. Шилов, Н. Н. Миненко, Т. Э. Липатова, Ю. С. Липатов*, Докл. АН СССР, **230**, 1162, 1976.
 33. *Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, А. Е. Нестеров, Т. Д. Игнатова*, Высокомолек. соед., **A18**, 1025, 1976.
 34. *А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Т. Д. Игнатова*, Докл. АН УССР, серия Б, 1975, 630.
 35. *Ю. С. Липатов*, Высокомолек. соед., **A17**, 2358, 1975.
-

STRUCTURE OF INTERPENETRATING POLYMERIC NETWORKS ON THE BASIS OF POLYURETHANE AND POLYURETHANE ACRYLATE

*Shilov V. V., Karabanova L. V., Lipatov Yu. S.,
Sergeeva L. M.*

Summary

Interpenetrating polymeric networks have been prepared on the basis of polyurethane and polyurethane acrylate. The microheterogeneities in these networks and their change with composition have been studied by small-angle x-ray scattering. From the experimental data the following parameters have been calculated: the mean square fluctuation of electron density in the networks, the light-scattering intensity extrapolated to zero angle the thickness of the transition layer between the two phases forming the network, the specific internal surface, the extent of the heterogeneity regions, the mean radii of the largest heterogeneity regions in the networks studied. The networks are characterized by a high scattering intensity, which testifies to structural heterogeneity. The extent of the heterogeneity regions, which represent incorporations of one network into the matrix of the second, depends on the network composition and changes most drastically in the range of medium compositions due to phase reversal. The thickness of the transition layer is 20–40 Å.