

УДК 541.64:536.4

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВО ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ
И ПОЛИУРЕТАНОВОГО ИОНОМЕРА**

Литатов Ю. С., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Луцыйк Е. Д.

Получены взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) на основе эпоксидной смолы и полиуретанового иономера. Дилатометрическим методом изучены температурные переходы в ВПС в широком диапазоне составов. Показано, что температуры стеклования компонентов смешены по температурной шкале в сравнении с индивидуальными сетками. При этом изменение температуры стеклования эпоксидного компонента с составом происходит немонотонно, а температура стеклования иономера закономерно повышается с ростом доли жесткого компонента в ВПС. Смещение температур стеклования является результатом фазового расслоения в системе, образования межфазной области и обогащения ее компонентом, содержащим поверхностно-активные ионогенные группы.

Изучению температурных переходов во взаимопроникающих полимерных сетках (ВПС) различной природы посвящено большое количество работ [1–5]. Как правило, в ВПС обнаруживают температурные переходы, свойственные отдельным компонентам; в ряде случаев наблюдалась их сдвиг по температурной шкале по сравнению с индивидуальными составляющими. Однако до сих пор нет работ, в которых изучена зависимость T_c или других переходов обеих составляющих ВПС во всем диапазоне составов.

В настоящей работе исследовали температурные переходы во взаимопроникающих полимерных сетках, содержащих ионогенный полимер в качестве одного из компонентов. Присутствие иономера в ВПС вносит свои особенности в процесс сегрегации компонентов в ходе формирования сеток [6, 7] и термодинамику образования смеси [8]. Представляло интерес изучить влияние изменения состава в широком диапазоне на T_c обоих компонентов, составляющих ВПС, выяснить влияние ионных центров на формирование структуры ВПС и протекание релаксационных процессов в системе.

Объектами исследования являлись ВПС на основе эпоксидной смолы (ЭС) и полиуретанового иономера. Эпоксидированную смолу ЭД-20 отверждали малеиновым ангидридом с использованием катализатора 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола. Полиуретановый иономер (ПУИ) синтезировали на основе полиоксипропиленгликоля с $M=3000$, 2,4-толуилидендиизоцианата, 2,2'-диметилэтаноламина, 1,5-дибромпентана по реакции Менштукина [9]. ВПС получали одновременным формированием структуры двух сеток при 353 К. Дилатометрические исследования проводили на дилатометре, конструкция которого близка к описанной ранее в работе [10]. Дополнительно проведена автоматизация записи измерения массы дилатометрической жидкости, для чего использовали дифференциальный индуктивный датчик и двухкоординатный самописец ПДС-1. В качестве дилатометрической жидкости использовали в области положительных температур ртуть, в области отрицательных – силиконовую жидкость ПМС-100Р. В этой жидкости набухания исследуемых ВПС не наблюдали. Методика измерений и обсчет дилатограмм аналогичны описанным в работе [10].

На рис. 1 представлены зависимости удельного объема v от температуры для индивидуальных сеток (кривые 1, 2) и ВПС двух составов (кривые 3, 4). Как видно, для ЭС переход, отвечающий T_c , наблюдается при 333 К (рис. 1, кривая 1). Низкая T_c обусловлена режимом формирования ЭС. Отверждение ЭС проводили при пониженной (353 К)

температуре относительно оптимальной (393–413 К), используемой при отверждении малеиновым ангидридом. Такой режим формирования ЭС связан с необходимостью одновременного процесса формирования иономера.

Стеклование ЭС в таком же диапазоне температур наблюдали авторы работы [11].

Для ПУИ (кривая 2) T_c равна 219 К. Для ВПС всех составов на кривых наблюдали два перехода, лежащих в области T_c составляющих сеток. Однако во взаимопроникающих сетках происходит сдвиг T_c по температурной шкале, о чем свидетельствует рис. 2. Температура перехода, связанная со стеклованием ЭС (рис. 2, кривая 1), в ВПС изменяется с составом по кривой, имеющей два минимума примерно при 10%-ном

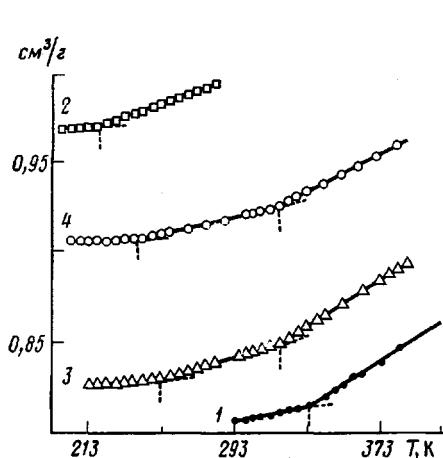


Рис. 1

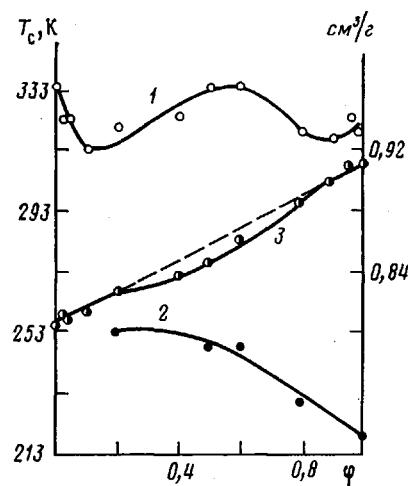


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости удельного объема v ВПС на основе ЭС и ПУИ:
1 – ЭС; 2 – ПУИ; 3, 4 – ВПС, содержащая 20 (3) и 80% ПУИ (4)

Рис. 2. Изменение T_c для ЭС (1) и ПУИ (2), а также v системы (3) в зависимости от содержания ϕ ПУИ в ВПС

содержании каждого из компонентов. Введение 10% иономера в ЭС приводит к сдвигу T_c последней на 20° в область более низких температур. При дальнейшем увеличении содержания иономера T_c повышается и достигает при средних составах значений, характерных для чистой эпоксидной смолы (333 К). Введение небольших количеств ЭС в иономер также приводит к сдвигу T_c в область более низких температур (второй минимум).

Второй переход, лежащий в области отрицательных температур, связанный со стеклованием ПУИ (рис. 2, кривая 2), при увеличении доли ЭС в ВПС сдвигается в область более высоких температур.

Наличие двух T_c в ВПС, как это наблюдалось ранее для ряда ВПС [1–3], свидетельствует о двухфазной структуре таких систем.

В одной из работ [12] предложено принять в качестве критерия гетерогенности степень сегрегации компонентов, определяемой из данных рентгеноструктурных исследований. Степень сегрегации является корректным критерием гетерогенности двухфазных систем, так как она непосредственно зависит от уровня завершенности процессов микрофазового разделения. В зависимости от величины степени сегрегации (которая меняется с составом) значения температурных переходов в смеси будут сдвигаться по температурной шкале, что и наблюдается в исследованной системе. При небольшой степени сегрегации, приводящей к образованию значительной доли межфазных областей, как и при смешении на молекулярном уровне, температурные переходы, свойственные отдельным компонентам, могут не проявляться [13]. В исследованной

системе при всех составах наблюдаются две T_c , что свидетельствует о достаточно высокой степени сегрегации компонентов даже в области небольших содержаний каждого из них. Однако, как видно из рис. 2, изменение T_c происходит немонотонно.

При объяснении полученных результатов исходим из того, что ВПС представляет собой условно трехфазную систему, состоящую из двух независимых составляющих ее компонентов и межфазной области [14, 15], состав которой непрерывно меняется с ростом доли одного из компонентов.

При исследовании ВПС на основе полиуретана и сополимера стиrola с дивинилбензолом [12, 16], полиуретана и ПУИ [6] показано, что области с малым содержанием второго компонента характеризуются наличием развитого переходного слоя, доля которого велика. Структура ВПС при этих концентрациях является результатом начальной стадии фазового разделения в системе и отличается большой диффузностью фазовых границ, наличием фазовых включений малых размеров [12], низкой степенью сегрегации компонентов. Поскольку эти закономерности установлены для ряда ВПС [6, 12, 17], можно полагать, что они характерны и для исследуемой системы.

Как показано в работе [18], переходная область отличается более рыхлой структурой, обладающей избыточным свободным объемом, меньшей плотностью и энергией межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, ее температура перехода в высокоэластическое состояние должна уменьшаться по сравнению с наблюдаемой для индивидуальных компонентов. Полагаем, что снижение T_c жесткого компонента в изучаемой ВПС (рис. 2, кривая 1) при небольших содержаниях второго компонента (до 10–15%) связано с наличием развитого переходного слоя, обладающего избыточным свободным объемом.

В области средних составов в ВПС наблюдается усиление фазового расслоения [17], фазовые границы становятся более четкими, размеры фазовых включений возрастают [6, 12, 17], степень сегрегации компонентов растет. При этом доля переходного слоя уменьшается, его толщина и протяженность убывают. Как видно (рис. 2, кривая 1), это сопровождается повышением T_c жесткого компонента в изучаемой ВПС, так что она приближается к T_c чистой ЭС.

Результатом усиления фазового расслоения в системе является и уменьшение v в ВПС средних составов (рис. 2, кривая 3) по сравнению с аддитивными величинами. Происходит усиление сегрегации компонентов в присутствии друг друга, и как следствие, уменьшение v .

Увеличение плотности в области средних составов ВПС наблюдали и другие авторы [19] при изучении ВПС одновременного отверждения, состоящих из гибкого и жесткого компонентов.

Для ПУИ с ростом доли жесткого компонента (ЭС) в ВПС T_c монотонно сдвигается в область более высоких температур (рис. 2, кривая 2). Этот эффект можно объяснить, если считать ЭС (более жесткую сетку) наполнителем для ПУИ. Эпоксидная составляющая (по аналогии с неорганическим наполнителем [20]) ограничивает сегментальную подвижность, сдвигая T_c иономера в сторону более высоких температур (рис. 2). Кроме того, предполагаем, что при формировании ВПС в процессе расслоения компонентов иономер, как ПАВ концентрируется в переходной области. Под влиянием ЭС его цепи становятся жестче, что также способствует повышению T_c иономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huelck V., Thomas D. A., Sperling L. H. Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 2, p. 665.
2. Donatelli A. A., Sperling L. H., Thomas D. A. Macromolecules, 1972, v. 9, № 4, p. 676.
3. Липатов Ю. С., Бабич В. Ф., Карабанова Л. В., Коржук Н. И., Сергеева Л. М. Докл. АН УССР, Б, 1976, № 1, с. 39.
4. Sperling L. H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. N. Y.—L.: Plenum Press, 1981, p. 260.
5. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979, с. 160.

6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М. Докл. АН УССР. Б, 1982, № 4, с. 32.
7. Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 612.
8. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 110.
9. Rembaum A. Advances Urethane Sci. and Technol., 1973, v. 2, № 2, p. 109.
10. Анохин О. В., Файннерман А. Е. В кн.: Физические методы исследования полимеров. Киев: Наук. думка, 1981, с. 122.
11. Бляхман Е. М., Петряев С. В., Кореаков В. Д., Гвириц Э. М., Гофман П. Е., Пилипенок Д. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 10, с. 730.
12. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1359.
13. Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Маслак Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 1029.
14. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Игнатова Т. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 637.
15. Lipatov Yu. S., Chramova T. S., Sergeeva L. M., Karabanova L. V. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 427.
16. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1981, № 10, с. 9.
17. Shilov V. V., Lipatov Yu. S., Karabanova L. V., Sergeeva L. M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 10, p. 3083.
18. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Файннерман А. Е. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, № 18, с. 63.
19. Kim S. C., Klempner D., Frisch K. C., Frisch H. L. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 263.
20. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
29.XII.1983

**TEMPERATURE TRANSITIONS IN INTERPENETRATING POLYMER
NETWORKS ON THE BASIS OF EPOXIDE RESIN
AND POLYURETHANE IONOMER**

Lipatov Yu. S., Sergeeva L. M., Karabanova L. V., Lutsyk Ye. D.

S u m m a r y

Interpenetrating polymer networks (IPN) have been synthesized from epoxide resin and polyurethane ionomer. The temperature transitions in IPN have been studied in the wide composition range by dilatometric method. The glass transition temperatures of components are shown to be displaced comparing with individual networks. The change of T_g of the epoxide component with composition proceeds nonmonotonically, while T_g of ionomer is enhanced with increase of the fraction of the rigid component in IPN. The displacement of T_g is a result of phase boundary separation in the system, formation of interphase and its enrichment with the component containing surface-active ionogenic groups.