

УДК 541.64:539.2

СТРОЕНИЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПЛОТНОСТИ СШИВАНИЯ ПРОНИКАЮЩЕЙ СЕТКИ

Шилов В. В., Липатов С. Ю., Гомза Ю. П., Матюшов В. Ф.

Методами широкоугловой и малоугловой рентгенографии изучены особенности строения взаимопроникающих полимерных сеток последовательного отверждения на основе сетчатого ПУ и ПММА с различной плотностью спивки. Установлено, что уровень фазового разделения компонентов исследуемых сеток в значительной степени определяется плотностью сшивки проникающей сетки. Увеличение густоты проникающей сетки способствует повышению несовместимости, но резкое снижение подвижности более разветвленных фрагментов сетчатой структуры повышает вероятность образования захлестов фрагментов матричной и проникающей сетки, что приводит к сохранению в результирующем материале определенного уровня взаимопроникновения цепей ПУ и ПММА.

В течение последних лет в качестве одного из наиболее интересных многокомпонентных полимерных материалов рассматриваются взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) [1, 2]. Основное достоинство этих систем связано с возможностью реализации вынужденного совмещения термодинамически несовместимых сетчатых компонентов. Последнее происходит за счет торможения процессов разделения фаз при полимеризации «топологическими» ограничениями на передвижение (взаимодиффузию) фрагментов формирующихся индивидуальных сеток [3]. В результате фазовое разделение фиксируется на определенной стадии протекания этого процесса, а развивающаяся гетерогенная структура характеризуется наличием неравновесных (диффузных) микрообластей [4]. На чисто качественном уровне процесс формирования ВПС в основном соответствует рассмотренной схеме. Однако для целей регулирования уровня гетерогенности таких систем посредством изменения различных физических и химических факторов необходимы соответствующие экспериментальные данные о структурных превращениях при формировании ВПС.

Исследовали полимеры, полученные из композиций на основе полиокситетраметиленгликоля с $M=2000$ (ПОТМГ), толуилендиизоцианата (ТДИ), триметилолпропана (ТМП) и мономеров — ММА и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3).

ПОТМГ сушили при 373 К в вакууме при остаточном давлении 1,33 ГПа до содержания влаги не более 0,03%. ТМП сушили при 298 К в вакууме при остаточном давлении 1,33 ГПа до содержания влаги не более 0,05%. ТДИ (смесь изомеров 2,4–2,6) очищали перегонкой в вакууме. ТГМ-3 очищали пропусканием через колонку со свежепрокаленой окисью алюминия. ММА очищали по методике, изложенной в работе [5].

Из ТМП и ТДИ предварительно синтезировали аддукт при мольном соотношении компонентов 1 : 3. Компоненты композиции смешивали при 293 К, добавляли 0,005% дибутилдилаурата олова и 0,1% ДАК. Реакционную смесь вакуумировали, заливали в плоские стеклянные формы и выдерживали при 293 К до полного формирования полиуретановой сетки. Контроль проводили методом ИК-спектроскопии по исчезновению полосы 2270 cm^{-1} , соответствующей изэцианатным группам. Затем проводили полимеризацию мономеров при постепенном повышении температуры от 323 до 393 К в течение 5–6 ч с последующей выдержкой при 393 К в течение 3 ч. Аналогичным образом были синтезированы образцы индивидуальных сеток — полиуретановой и акрилатной с различным соотношением ММА и ТГМ-3. Составы исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Изучение структурного состояния исходных сеток и ВПС проводили методами широкоугловой и малоугловой рентгенографии. Широкоугловые исследования были выполнены на дифрактометре ДРОН-2,0. При этом использовали излучение медного анода с никелевым фильтром в дифрагированном пучке. Съемку проводили в режиме автоматического шагового сканирования детектора (сцинтиляционный счетчик) в диапазоне углов рассеяния $3\text{--}40^\circ$ с шагом $0,2^\circ$. Малоугловые исследования проводили на дифрактометре КРМ-1, камера которого была снабжена коллиматором типа Кратки [6], по обычному используемой нами методике [7]. В целях обеспечения необходимой статистики счета импульсов весь интервал углов рассеяния разбивали на три участка, в каждом из которых проводили съемку с приемной щелью детектора оптимальной ширины.

Обработка данных рентгеновского эксперимента заключалась в исправлении полученных профилей кривых рассеяния посредством вычитания фонового рассеяния, учета изменений интенсивности первичного пучка и толщины исследуемого объекта [7]. Используя полученные таким образом профили рассеяния индивидуальными сетками и соответствующие им доли в ВПС, рассчитывали аддитивные профили кривых рассеяния ВПС в широких и малых углах. Эти профили использовали для сопоставления с экспериментальными кривыми рассеяния исследуемых сложных систем.

На рис. 1 приведены широкоугловые дифрактограммы индивидуальных сетчатых полимеров. Кривая рассеяния чистой сетки ПУ характеризуется наличием одного интенсивного диффузного максимума с вершиной при угле рассеяния, близком к 20° . Такой вид кривой является обычным для жидких и аморфных полимерных материалов и свидетельствует о реализации в данной сетке ближней упорядоченности паракристаллического типа [8].

Кривые рассеяния для акрилатной сетки с различной плотностью сшивания также имеют диффузный характер, свидетельствующий об аморфности их структуры. При минимальном количестве химических узлов сетчатой структуры (минимальное содержание ТГМ-3) кривая широкоуглового рассеяния сетчатого ПММА аналогична кривой рассеяния соответствующего линейного полимера [9]. Однако с возрастанием плотности сетчатой структуры дифракционная картина в области широких углов рассеяния закономерным образом изменяется. Количественные данные о высотах и полуширинах широкоугловых дифракционных максимумов акрилатной сетки приведены в табл. 2. Из этой таблицы следует, что возрастание доли ТГМ-3 приводит к росту полуширины обоих регистрируемых в исследуемом угловом интервале максимумов, причем рост полуши-

Таблица 1

Составы исследуемых образцов

Характеристика образцов	Образец, №	ТДИ	ПОТМГ	ТМП	MMA	TGM-3
					вес. %	
Исходные полимерные сетки	1	14,3	82	3,7	—	—
	2	—	—	—	97	3
	3	—	—	—	85	15
	4	—	—	—	50	50
Взаимопроникающие полимерные сетки	5	8,6	49,2	2,2	39	1
	6	8,6	49,2	2,2	35	5
	7	8,6	49,2	2,2	20	20

Таблица 2

Характеристики широкоугловых дифракционных максимумов I и II для исходных акрилатных сеток

Образец, №	Высота (отн. ед.)	Полуширина (градусы)	Высота	Полуширина
			(отн. ед.)	
I				
2	16,5	7,7	2,0	6,2
3	15,8	8,2	1,8	6,4
4	11,7	9,3	0,7	5,0
II				

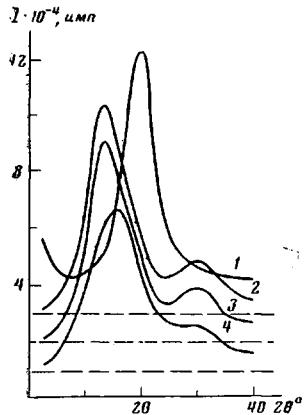


Рис. 1

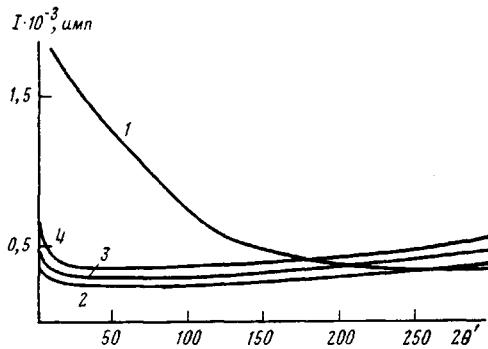


Рис. 2

Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы индивидуальных сетчатых полимеров. Здесь и на рис. 2–4 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для индивидуальных сетчатых полимеров

рины максимумов сопровождается снижением их интенсивности. Изменения первого дифракционного максимума можно связывать с изменением характера ближнего окружения фрагментов молекулярных цепей в результате замены мономерных единиц ММА более громоздкими фрагментами четырехфункционального олигомера. Соответствующие изменения второго максимума связаны с перераспределением в результате такой замены набора расстояний по направлению молекулярных цепей.

На рис. 2 приведены кривые малоуглового рассеяния индивидуальных сеток рассматриваемых ВПС. Можно отметить, что наибольшая интенсивность рассеяния характерна для сетчатого ПУ. Последнее связано с формированием в материалах такого типа микрофазовой структуры, представляющей результат фазового разделения гибких и жестких блоков. Это явление обусловлено несовместимостью блоков различной природы и представляется обычным для линейных и сетчатых сегментированных ПУ [3, 10].

В случае акрилатных сеток уровень малоуглового рассеяния чрезвычайно низок. Однако все же имеется возможность отметить закономерное возрастание уровня интенсивности при увеличении числа узлов сетчатой структуры. При этом возрастание интенсивности в средней части кривой малоуглового рассеяния, судя по всему, связано с возрастанием уровня флуктуаций электронной плотности вследствие увеличения числа «ино-родных» фрагментов в цепи ПММА. Возрастание интенсивности в области предельно малых углов следует связывать с появлением в системе чередующихся субъединиц цепи ПММА и ТГМ-3 микрообластей с различающейся электронной плотностью. Указанные различия максимальны в случае ПММА с наибольшей плотностью сшивания, что свидетельствует о неравномерности распределения ТГМ-3 в объеме сетчатого полимера.

Кривые широкоуглового рассеяния ВПС трех исследуемых составов приведены на рис. 3. На этом же рисунке штриховыми линиями показаны соответствующие аддитивные данные. Необходимо отметить, что в результате формирования ВПС уровень ближней упорядоченности фрагментов макромолекул, судя по диффузному характеру кривых рассеяния, остается таким же, как и в индивидуальных сетках, т. е. соответствует реализации структуры паракристаллического типа. Кривые широкоуглового рассеяния ВПС в первом приближении можно рассматривать как суперпозицию кривых рассеяния индивидуальных компонентов. Об этом прежде всего свидетельствует проявление на экспериментальных кривых максимумов, характерных для чистых компонентов. Более обоснованные суждения об аддитивности данных широкоуглового рассеяния могут быть основаны на сопоставлении профилей экспериментальных и аддитивных

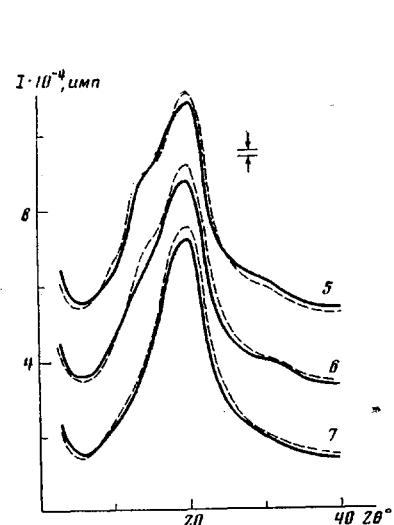


Рис. 3

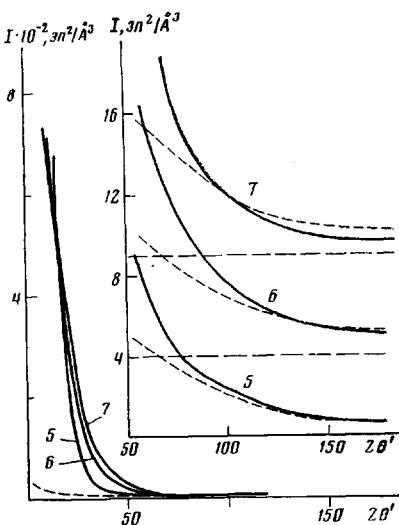


Рис. 4

Рис. 3. Экспериментальные (сплошные) и аддитивные (штриховые) кривые широкогоуглового рассеяния рентгеновых лучей для ВПС. Стрелками показана ошибка эксперимента

Рис. 4. Экспериментальные (сплошные) и аддитивные (штриховые) кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для ВПС, приведенные к точечной коллимации и выраженные в абсолютных единицах

кривых. При этом обнаруживается, что для ВПС, содержащей ПММА с минимальным (3%) количеством ТГМ-3, вклады чистых компонентов на экспериментальной кривой выражены в гораздо меньшей мере, чем на аддитивной кривой. Прежде всего это касается проявления первого максимума ПММА и максимума ПУ. Еще в большей степени данный эффект характерен для ВПС, содержащей ПММА, в составе проникающей сетки которого находится 15% ТГМ-3. Наибольший уровень аддитивности достигается для ВПС с максимальной плотностью сшивания проникающей сетки.

Рассмотрение данных широкогоуглового рассеяния для ВПС различного состава позволяет заключить, что характер средней упорядоченности фрагментов молекулярных цепей в ближнем окружении иной, чем тот, который наблюдался бы при полном фазовом разделении ПУ и ПММА, т. е., в ВПС наблюдается определенный уровень взаимопроникновения цепей ПУ и ПММА. Последнее может быть связано с взаимопроникновением цепей в объеме формирующихся микрообластей фазового разделения либо с их взаимопроникновением в составе диффузных фазовых границ. Однако в любом случае степень взаимопроникновения оказывается связанный со степенью сшивания в проникающей сетке: при густосцитой структуре ПММА (50% ТГМ-3) фазовое разделение компонентов ВПС выражено в наибольшей степени. При малых количествах ТГМ-3 зависимость взаимопроникновения макроцепей ПУ и ПММА более сложная: увеличение содержания ТГМ-3 в акрилатной сетке от 3 до 15% способствует не усилению разделения компонентов, а наоборот, их большему взаимопроникновению. Последнее следует рассматривать как результат возрастающего влияния топологии на торможение процессов разделения фаз при формировании ВПС. Отсутствие данного эффекта при большей плотности сшивания проникающей сетки, очевидно, следует связывать с резким возрастанием несовместимости соответствующей акрилатной сетки с ПУ.

На рис. 4 приведены кривые малоуглового рассеяния для исследуемых ВПС. На этом же рисунке приведены соответствующие кривые, рассчитанные из соображений аддитивности. Можно отметить, что уровень малоуглового рассеяния ВПС намного выше, чем уровень рассеяния чистыми компонентами. Особенно наглядно в данном случае сопоставление про-

филей экспериментальных и аддитивных кривых рассеяния. В случае ВПС с минимальной плотностью сшивания второй сетки для углов рассеяния, превышающих 2° , профили экспериментальной и аддитивной кривых практически совпадают. При увеличении содержания ТГМ-3 в проникающей сетке до 15%, уровень рассеяния ВПС, начиная с $2,5^\circ$, ниже соответствующих аддитивных данных. При этом с возрастанием угла указанное превышение растет. Для ВПС с максимальной плотностью сшивания второй сетки превышение аддитивного рассеяния над рассеянием реальной системы становится заметным уже начиная с $1,5^\circ$. Поскольку уровень рассеяния в дальнем интервале углов определяется флуктуациями плотности внутри микрообластей гетерогенной структуры [11], отмеченные особенности кривых малоуглового рассеяния следует рассматривать как результат снижения уровня внутрифазных флуктуаций электронной плотности; т. е. указанные флуктуации становятся меньше, чем в соответствующих системах с идеальной двухфазной структурой, для которых рассчитаны аддитивные кривые. Подобный факт может получить объяснение, если принять, что в результате микрофазового разделения ПУ и акрилатного компонентов выделяются микрообласти, в которых за счет частичного смешения компонентов происходит выравнивание внутрифазных флуктуаций электронной плотности.

В интервале углов, меньших 1° , рассеяние ВПС в несколько раз превышает соответствующие аддитивные значения. Эти различия резко возрастают с уменьшением угла. С увеличением плотности сшивания проникающей сетки интенсивность рассеяния в этой области углов увеличивается. Отмеченные эффекты следует трактовать как результат формирования в ВПС микрообластей, содержащих преимущественно ПУ или акрилатную компоненту. Из профилей кривых следует, что размеры указанных микрообластей составляют несколько десятков нацометров и больше. Увеличение плотности сетки химических связей в ПММА приводит к возрастанию гетерогенности. Однако для области предельно малых углов ($\sim 10'$) можно отметить весьма интересный эффект. Минимальная интенсивность рассеяния характерна для ВПС, проникающая сетка которой содержит 15% ТГМ-3, а максимальная — для ВПС с наименьшей плотностью сшивания акрилатной сетки. Очевидно, в последнем случае размеры выделяющихся микрообластей с преимущественным содержанием одного из компонентов максимальны. Возрастание плотности сшивания акрилатной сетки до 15% содержания ТГМ-3 обусловливает уменьшение интенсивности в области предельно малых углов, связанное, судя по всему, с уменьшением размеров выделяющихся микрообластей. Из профиля рассеяния в области предельно малых углов следует, что указанная тенденция характерна и для ВПС, содержащей максимально сшитый ПММА. Однако рост интенсивности по сравнению с предыдущей системой говорит о том, что при этом степень сегрегации компонентов в микрофазовой структуре увеличивается.

Таким образом, суммируя результаты широкоугловых и малоугловых исследований ВПС на основе ПУ и сшитого ПММА, можно отметить, что характер микрофазовой структуры данных систем в значительной мере определяется плотностью сшивания проникающей сетки. При этом важную роль играет то обстоятельство, что на протекание процесса разделения фаз оказывают влияние два конкурирующих фактора. С одной стороны, увеличение густоты проникающей сетки способствует увеличению несовместимости и, следовательно, разделению фаз, а с другой — формирование более разветвленных фрагментов при сополимеризации MMA с ТГМ-3 приводит к резкому снижению подвижности последних [12] и к большей вероятности образования захлестов фрагментов матричной и проникающей сеток. Конкуренция указанных факторов в настоящем случае определяет наибольший уровень вынужденной совместимости компонентов при 15%-ном содержании ТГМ-3 в акрилатной сетке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979. 159 с.
2. Сперлинг Л. Взаимопроникающие сетчатые полимеры и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 328 с.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Композиц. полимер. материалы, 1981, вып. 11, с. 55.
4. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Успехи химии, 1984, т. 53, № 7, с. 1197.
5. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 66.
6. Kratky O. Z. Elektrochem., 1954, B. 58, № 1, S. 49.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.
8. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct analysis of diffraction by matter. Amsterdam: North-Holland Co., 1962. 730 р.
9. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. Докл. АН УССР Б, 1982, № 5, с. 61.
10. Bonart R., Müller E. H. J. Macromolec. Sci B, 1974, v. 10, № 2, p. 345.
11. Rathje J., Ruland W. Colloid and Polymer Sci., 1976, v. 254, № 2, p. 358.
12. Huber K., Burchard W., Fetters L. J. Macromolecules, 1984, v. 17, № 4, p. 541.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
19.XII.1984

STRUCTURE OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS OF SUCCESSIVE CURING FOR VARIOUS DENSITIES OF CROSSLINKING OF PENETRATING NETWORK

Shilov V. V., Lipatov S. Yu., Gomza Yu. P., Matyushov V. F.

Summary

The features of structure of IPN of successive curing on the basis of network PU and PMMA having various density of crosslinking have been studied by wide- and small-angle X-ray analysis. The degree of phase separation of components of IPN under study is shown to depend essentially on the density of crosslinking of the penetrating network. An increase of its density promotes the increase of uncompatibility, but the sharp decrease of mobility of more branched fragments leads to enhancing of the probability of formation of loops of fragments of matrix and penetrating networks. As a result the certain degree of interpenetrating of PU and PMMA chains retains constant.