

УДК 541.64:532.13

## ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА И СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИЭФИРАКРИЛАТА

Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В.,  
Росовицкий В. Ф., Скиба С. И., Бабкина Н. В.

Методами динамической механической спектроскопии и сорбции паров растворителей изучено влияние наполнителей на свойства взаимопроникающих полимерных сеток на основе ПУ и полиэфиракрилата. Впервые экспериментально установлено, что наполнитель, введенный во взаимопроникающую сетку при ее формировании, приводит к улучшению совместимости компонентов и уменьшению их степени сегрегации, что обусловлено влиянием твердой поверхности на процессы микрофазового разделения в системе.

При создании композиционных полимерных материалов на основе наполненных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) возникает вопрос о взаимосвязи между условиями фазового расслоения компонентов и особенностями их взаимодействия с наполнителем. Особенность ВПС — выделение микрообъемов составляющих компонентов вследствие микрофазового разделения в процессе их формирования, являющегося функцией возникающей термодинамической несовместимости растущих полимерных цепей. При введении наполнителей в систему вследствие адсорбции в ряде случаев наблюдается избирательное взаимодействие компонентов с поверхностью. В настоящее время имеется ряд работ по исследованию этих вопросов в смесях линейных полимеров, содержащих дисперсный наполнитель [1—3].

Для смесей трехмерных полимеров эти явления до сих пор не изучались.

Однако в зависимости от природы поверхности наполнитель влияет на изменение концентрации компонентов в объеме и вблизи поверхности [4], на подвижность макромолекул на границе раздела [5], что несомненно повлечет за собой изменение скорости микрофазового разделения в процессе формирования ВПС и в результате приведет к созданию материалов с существенно измененным комплексом свойств.

В данной работе впервые исследовано влияние природы наполнителей на степень сегрегации компонентов и на вязкоупругие свойства ВПС.

Исследовали ПУ, полиэфиракрилат, ВПС на их основе, наполненные взаимопроникающие сетки, содержащие в качестве наполнителя аэросил, окись алюминия, дисперсный предварительно отверженный полиэфиракрилат.

Для синтеза ПУ использовали аддукт триметилолпропана с толуилендиизоцианатом и полиоксиситетраметилен с  $M=1000$ . Полиэфиракрилат получали отверждением олигоэфиракрилата три(оксизилен)- $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрилата по радикальному механизму в присутствии инициатора ДАК. Олигоэфиракрилат предварительно вакуумировали в течение 8 ч для удаления летучих примесей и очищали, пропуская через колонку с окисью алюминия. ВПС получали методом одновременного отверждения. Формирование сеток проводили при 353 К в вакууме. Аэросил и окись алюминия перед введением в систему отжигали при 773 К для удаления влаги, а мелкодисперсный полиэфиракрилат вакуумировали при 353 К. Количество вводимого наполнителя составило во всех случаях 3 об. %.

Исследования проводили методом динамической механической спектроскопии [6] и методом сорбции паров низкомолекулярных веществ [7].

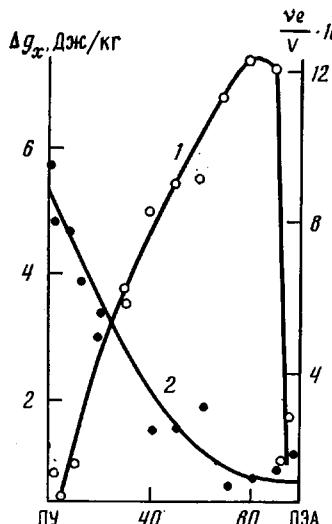


Рис. 1

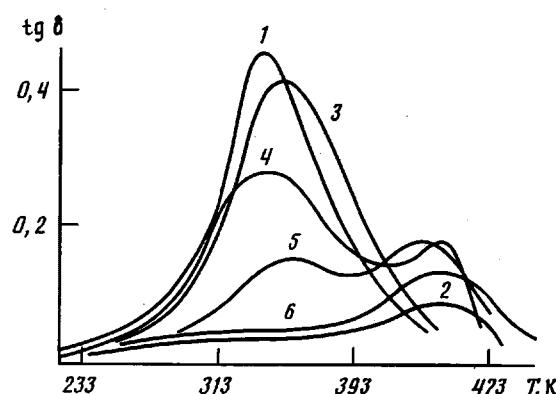


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости свободной энергии смешения ПУ и полиэфиракрилата при образовании ВПС (1) и изменения эффективной плотности сетки полиуретана в ВПС (2)

Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для ПУ (1), полиэфиракрилата (2) и ВПС, содержащих 5 (3), 10 (4), 30 (5) и 70% полиэфиракрилата (6)

На рис. 1 (кривая 1) приведена концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса для ВПС на основе ПУ и полиэфиракрилата, не содержащих наполнителей (расчитана по термодинамическим циклам, предложенным Тагер [8]). Как видно, свободная энергия смешения компонентов во всем диапазоне составов ВПС положительна, т. е. изучаемая система термодинамически несовместима. При этом максимум кривой смешения в область преимущественного содержания полиэфиракрилата. ВПС, содержащие 60–80% полиэфиракрилата, отличаются высокой степенью термодинамической несовместимости компонентов. Область небольших добавок полиэфиракрилата (до 10%) характеризуется наименьшими положительными значениями свободной энергии Гиббса.

На рис. 2 представлены температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  для ПУ, полиэфиракрилата и ВПС нескольких составов. Как видно, кривые для ВПС с содержанием полиэфиракрилата 10 и 30% имеют два максимума, каждый из которых находится в области температур, близких к температурам максимальных потерь чистых компонентов. По многочисленным литературным данным [9, 10], это обстоятельство – признак того, что каждая из составляющих сеток проявляет свойства непрерывной среды, и указывает на несовместимость компонентов в системе. Однако наблюдаемые смещения максимумов  $\operatorname{tg} \delta$  по температурной шкале в ВПС по сравнению с их положением в индивидуальных сетках могут свидетельствовать о неполном фазовом разделении при формировании ВПС и о взаимодействии компонентов данной ВПС на межфазной границе.

В областях малых добавок полиэфиракрилата (рис. 2, кривая 3) мы не наблюдаем пика последнего, что, вероятно, связано с образованием коллоидной структуры ВПС с дисперсными включениями этого компонента малых размеров. Как было показано ранее [11], компонент смеси в таких случаях может не проявлять собственного перехода.

С увеличением концентрации полиэфиракрилата в ВПС наблюдается закономерное уменьшение максимума  $\operatorname{tg} \delta$ , соответствующего полиуретану, и увеличение максимума, соответствующего полиэфиракрилату. При концентрации полиэфиракрилата 70% (рис. 2, кривая 6) переход, характерный для ПУ, вырождается. По-видимому, это связано с фазовой струк-

турой ВПС (данной концентрации), которую можно представить в виде жесткой матрицы полизифиракрилата с дискретными включениями полиуретановой сетки. При такой структурной организации жесткий полизифиракрилат подавляет молекулярную подвижность полиуретановых цепей [5, 12].

Для проверки наших предположений мы провели теоретические расчеты модулей сдвига ВПС разных концентраций. Сравнение экспериментальных значений и полученных расчетными методами позволяет сделать вывод о прерывности или непрерывности фаз в системе. Для расчетов модулей сдвига ВПС мы воспользовались уравнением Будянски, которое предполагает непрерывность обеих фаз во всем диапазоне составов [13]

$$\frac{V_1}{1 + \varepsilon (G_1/G - 1)} + \frac{V_2}{1 + \varepsilon (G_2/G - 1)} = 1,$$

где

$$\varepsilon = \frac{2(4 - 5\nu_p)}{15(1 - \nu_p)}$$

Величина  $\nu_p$  представляет собой коэффициент Пуассона для композиции, имеющей модуль сдвига  $G$ . Мы использовали для ПУ  $\nu_p = 0,5$ ; для полизифиракрилата  $\nu_p = 0,35$ .  $G_1$  и  $G_2$  — модули сдвига полимерных компонентов, объемные доли которых составляют  $V_1$  и  $V_2$  соответственно.

Полученные результаты (табл. 1) свидетельствуют о том, что в области предполагаемой непрерывности обеих фаз (10–30% полизифиракрилата) расчетные значения модулей сдвига близки к экспериментальным. В то время в областях 5 и 70% полизифиракрилата расчетные и экспериментальные значения имеют значительные различия, что, согласно данным работы [14], может свидетельствовать о наличии в областях этих концентраций одной непрерывной фазы с дискретными включениями второй.

На рис. 3 (кривые 1–4) приведены концентрационные зависимости динамического модуля упругости ВПС при различных температурах. Как видно, их характер мало зависит от температуры. При увеличении концентрации жесткого компонента в ВПС модуль повышается и становится максимальным в чистом полизифиракрилате. Однако в области малых добавок полизифиракрилата в системе на кривых наблюдается излом, соответствующий резкому падению модуля упругости. Характерно, что в этой области наблюдается также минимум на концентрационной зависимости разрывной прочности в данной ВПС (рис. 3, кривая 5).

Одной из причин этих аномалий может быть изменение эффективной плотности спшивки сеток в ВПС по сравнению с величинами эффективной плотности для индивидуальных сеток. Для проверки этого предложения была проведена оценка эффективной плотности узлов  $\nu_e/V$  в сетке одной из составляющих ВПС — полиуретане. С этой целью был подобран растворитель, в котором наблюдал только ПУ, а по отношению к полизифиракрилату он был инертен. Это дало возможность оценить изменение эффективной плотности спшивки полиуретана в ВПС в зависимости от состава сеток по методу Флори [15]. На рис. 1, кривая 2 приведены результаты определения эффективной плотности узлов полиуретановой сетки в ВПС. Видно, что  $\nu_e/V$  полиуретана, сформированного в присутствии полизифиракри-

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения модулей для ВПС на основе ПУ и полизифиракрилата

Полизифиракрилат — ПУ, %	$\varepsilon$	$G$ , МПа		Полизифиракрилат — ПУ, %	$\varepsilon$	$G$ , МПа	
		вычислено	найдено			вычислено	найдено
5–95	0,404	395	348	30–70	0,422	575	576
10–90	0,408	427	409	70–30	0,446	994	662

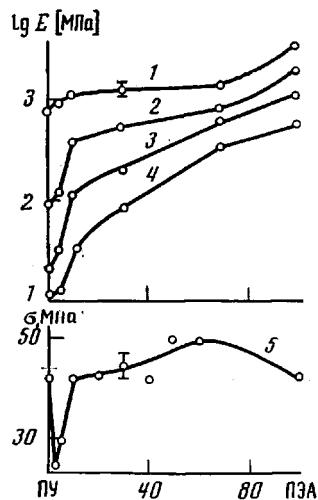


Рис. 3

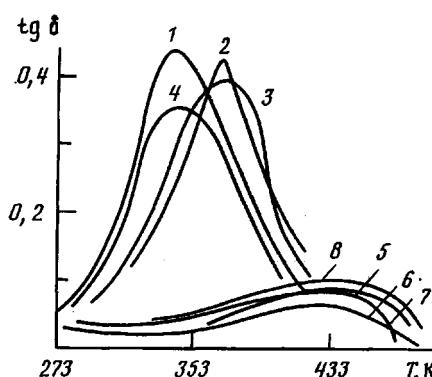


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости динамических модулей упругости ВПС при 0 (1), 40 (2), 80 (3) и 120° (4) и разрывной прочности ВПС на основе ПУ и полиэфиракрилата (5)

Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для наполненных ПУ и полиэфиракрилата: 1 - ПУ; 2-4 - ПУ, содержащий 3 об.% мелкодисперсного полиэфиракрилата (2), аэросила (3) и окиси алюминия (4); 5 - полиэфиракрилат; 6-8 - полиэфиракрилат, содержащий 3 об.% мелкодисперсного полиэфиракрилата (6), аэросила (7) и окиси алюминия (8)

лата, ниже, чем индивидуального полиуретана, и она уменьшается с увеличением доли полиэфиракрилата в системе.

Снижение эффективной плотности узлов в ВПС другой природы (на основе ПУ и сополимера стирола с дивинилбензолом) наблюдали ранее [16]. Однако тогда нам удалось оценить общую плотность узлов, вносимую обеими сетками, здесь же впервые оценили плотность узлов одной сетки, сформированной в присутствии другой.

Второй причиной резкого снижения модулей и прочности ВПС в области малых концентраций полиэфиракрилата может быть потеря непрерывности жесткой сетки при переходе к области ее малых концентраций в системе (табл. 1).

Для изучения влияния наполнителей на вязкоупругие свойства и совместимость компонентов ВПС была избрана система с 10% полиэфиракрилата, которая характеризуется минимальными положительными значениями свободной энергии Гиббса (рис. 1, кривая 1), но вместе с тем проявляет два четких максимума  $\tan \delta$ , соответствующих процессам стеклования компонентов ВПС (рис. 2, кривая 4).

При наполнении исходных компонентов ВПС (рис. 4) в зависимости от природы наполнители по-разному влияют на характер кривых тангенса угла механических потерь. Так, при введении аэросила и мелкодисперсного полиэфиракрилата в ПУ (рис. 4, кривые 2, 3) температура стеклования повышается. В то же время введение инертной окиси алюминия не приводит к изменению положения максимума потерь ПУ (рис. 4, кривая 4).

Наполнители также влияют на свойства полиэфиракрилата (рис. 4, кривые 5-8). Аэросил, дисперсный полиэфиракрилат и окись алюминия смещают пик стеклования в сторону более низких температур. При этом влияние окиси алюминия минимально (рис. 4, кривая 7).

В табл. 2 приведены изменения модулей упругости полиэфиракрилата и ПУ с введением наполнителей различной природы при различных температурах. Как видно, все наполнители увеличивают модули исходных компонентов ВПС, причем для ПУ наибольшие значения зафиксированы

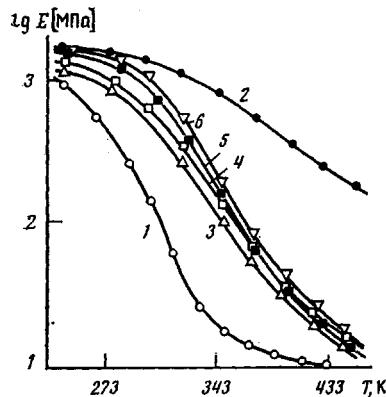


Рис. 5

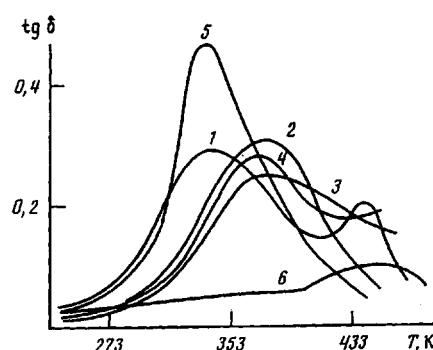


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости модуля упругости для ВПС ПУ (1); полиэфиракрилата (2); с содержанием 10% полизефиракрилата (3); наполненных ВПС с тем же соотношением компонентов, содержащих 3 об.% полизефиракрилата (4), окиси алюминия (5), аэросила (6)

Рис. 6. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для ВПС с содержанием 10% полизефиракрилата (1); наполненных ВПС с тем же соотношением сеток, содержащих 3 об.% окиси алюминия (2); аэросила (3); мелкодисперсного полизефиракрилата (4); для составляющих ВПС полиуретана (5) и полизефиракрилата (6)

при наполнении аэросилом, а для полизефиракрилата — при его наполнении мелкодисперсным полизефиракрилатом.

Наблюдаемые эффекты во многом связаны с формированием поверхностного слоя полимерных компонентов на поверхности наполнителей, имеющего свойства, отличные от свойств материала в объеме. Эти явления подробно рассмотрены в работах [1, 5].

На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости вязкоупругих функций  $E'$  и  $\tan \delta$  для наполненных ВПС, содержащих 10% полизефиракрилата.

Как видно, введение наполнителей в ВПС существенным образом изменяет характер вязкоупругого поведения системы. Из рис. 5 и табл. 3 следует, что введение наполнителей заметно, как и в индивидуальных компонентах, повышает модули упругости композиции во всем исследованном диапазоне температур. Более высокие значения модуля наблюдаются при введении аэросила, обладающего высокой поверхностной энергией, а для окиси алюминия и отверженного дисперсного полизефиракрилата эффект усиления менее значителен.

Особо следует отметить, что при введении различных по природе наполнителей наблюдается единственный максимум  $\tan \delta$  (рис. 6, кривые 2—4), хотя значительно расширенный. Этот эффект свидетельствует о заметных структурных изменениях в ВПС под влиянием твердой поверхности, приводящих к расширению области стеклования, что, по-видимому, обусловлено увеличением совместимости составляющих ВПС под влиянием поверхности введенного наполнителя. При введении наполнителей существенно изменяются также значения степени сегрегации компонентов в системах (табл. 3), рассчитанные по предложенной авторами ранее методике, позволяющей определить степень сегрегации по параметрам релаксационных максимумов [17]. Как видно, степень сегрегации компонентов в наполненных ВПС значительно меньше (0,69—0,46), чем в ненаполненной (0,83). Однако при общей тенденции увеличения совместимости компонентов ВПС под влиянием наполнителей природа поверхности последних существенно сказывается на значении степени сегрегации компонентов. Так, в ряду использованных наполнителей она оказалась наибольшей для наполнителя, идентичного по природе с одним из компонентов ВПС — полизефиракрилатом, и наименьшей для инертного наполнителя — окиси алюминия (табл. 3).

Повышение совместимости линейных полимеров при введении наполнителей показано ранее для ряда систем [2, 3]. Для смесей трехмерных полимеров подобный эффект наблюдается впервые. Обусловлен он, по нашему мнению, влиянием наполнителя на процессы микрофазового разделения компонентов при отверждении ВПС и на структуру граничных слоев полимеров.

Известно [5], что введение наполнителей в полимеры приводит к образованию поверхностных слоев с меньшей плотностью упаковки макромолекул в нем, с меньшим количеством узлов сетки [18], что должно улучшать условия взаимодействия компонентов ВПС.

В то же время природа поверхности наполнителя определяет уровень взаимодействия на межфазной границе в наполненной системе, что влияет на кинетику формирования системы и скорость микрофазового разделения в ней [5, 19].

Так, если один из компонентов бинарной системы (в данном случае олигоэфиракрилат) взаимодействует преимущественно с поверхностью полимерного наполнителя — отверженного предварительно полиэфиракрилата, то тогда изменение свободной энергии при адсорбции способствует возрастанию скорости микрофазового разделения при отверждении системы, и степень сегрегации компонентов в ней оказывается большей (табл. 3).

Если энергия взаимодействия компонентов с поверхностью одинакова или близка (при наполнении системы аэросилом), то вследствие адсорбционных эффектов и адсорбционного понижения молекулярной подвижности вблизи фазовой границы [1] процесс микрофазового разделения будет тормозиться, а система отличаться повышенной термодинамической устойчивостью и, следовательно, более низкой степенью сегрегации компонентов. При введении инертного наполнителя, такого как окись алюминия, в основном сказывается стерический фактор. Это приводит к разрывлению поверхностных слоев компонентов, к увеличению  $M_c$  сеток, что также уменьшает степень сегрегации компонентов (табл. 3).

Таблица 2

**Изменение модулей ПУ и полиэфиракрилата с температурой при введении наполнителей различной природы**

Образец	$E$ (МПа) при $T$ , К			
	273	313	353	393
ПУ	562	144	22	13
ПУ, наполненный 3% аэросила	1148	631	110	33
ПУ, наполненный 3% $Al_2O_3$	759	363	63	20
ПУ, наполненный 3% полиэфиракрилата	691	174	36	17
Полиэфиракрилат	1584	1318	955	457
Полиэфиракрилат, наполненный 3% аэросила	1738	1445	1096	550
Полиэфиракрилат, наполненный 3% $Al_2O_3$	1905	1585	1348	871
Полиэфиракрилат, наполненный 3% полиэфиракрилата	2089	1905	1585	1096

Таблица 3

**Изменение модулей, температур стеклования и степени сегрегации  $\alpha$  компонентов при введении наполнителей в ВПС**

Состав образца	$E$ (МПа) при $T_c$ , К		$T_c$ , К	$\alpha$
	293	413		
ВПС полиуретан (90%) + полиэфиракрилат (10%)	457	21	343,448	0,83
Наполненная ВПС, содержащая 3% аэросила	891	28	377	0,55
Наполненная ВПС, содержащая 3% полиэфиракрилата	631	23	369	0,69
Наполненная ВПС, содержащая 3% $Al_2O_3$	794	22	381	0,46
ПУ	363	11	339	—
Полиэфиракрилат	1514	372	443	—

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить особенности вязкоупругого поведения и изменения структурных параметров при введении наполнителей в ВПС на основе ПУ и полизэфиракрилата. Показано, что исследованная ВПС является типично двухфазной системой с высокой степенью сегрегации компонентов. Впервые для гетерогенных систем трехмерного строения экспериментально установлено, что наполнитель, введенный в процессе их формирования, приводит к улучшению совместимости компонентов и уменьшению их степени сегрегации, что обусловлено влиянием твердой поверхности на процессы микрофазового разделения в системе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. С. 256.
2. Шифрин В. В., Липатов Ю. С., Несторов А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 369.
3. Шифрин В. В., Розовицкий В. Ф. Композиционные полимерные материалы. Киев, 1983. № 19. С. 59.
4. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2375.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 304.
6. Розовицкий В. Ф., Шифрин В. В. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 85.
7. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Горичко Э. Я., Скиба С. И. // Высокомолек. соед. 1984. Т. 24. № 11. С. 2265.
8. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
9. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. С. 340.
10. Бойер Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. С. 384.
11. Липатов Ю. С., Розовицкий В. Ф., Маслюк Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1029.
12. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 210.
13. Bydiansky B. // J. Mech. Phys. Solids. 1965. V. 13. № 4. P. 223.
14. Kim S. C., Klempner D., Fritch K. C., Fritch H. L. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 1187.
15. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 602.
16. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Мозжухина Л. В., Апухтина Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2290.
17. Липатов Ю. С., Розовицкий В. Ф. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 940.
18. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 1. С. 1895.
19. Липатов Ю. С. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 771.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
14.X 1986

#### FILLERS EFFECT ON VISCOELASTIC PROPERTIES AND COMPATIBILITY OF COMPONENTS OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS ON THE BASIS OF POLYURETHANE AND POLYESTER ACRYLATE

Lipatov Yu. S., Sergeeva L. M., Karabanova L. V., Rosovitskii V. F.,  
Skiba S. I., Babkina N. V.

#### Summary

Fillers effect on properties of IPN on the basis of PU and polyester acrylate has been studied by dynamic mechanical spectroscopy and solvents vapors sorption methods. A filler introduced into IPN during its formation improves the compatibility of components and decreases the degree of their segregation because of the effect of the solid surface on microphase separation in a system.