

УДК 541(64+127):539.3

**Ю. С. Липатов, В. Ф. Росновицкий, Т. Т. Алексеева,  
Н. В. Бабкина**

### ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ОТ КИНЕТИКИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Исследована взаимосвязь кинетики формирования и процесса микрофазового разделения в двухфазной полимерной системе на основе сетчатого ПУ и полибутилметакрилата и влияния этих параметров на вязкоупругие свойства полузвзимопроникающей сетки. Установлено, что изменение кинетики формирования двухфазной системы существенно изменяет ее вязкоупругие свойства. Наблюдаемые изменения объясняются исходя из представлений об образовании фаз, обогащенных одним из компонентов системы. Показано, что смешение компонентов в такой двухфазной системе реализуется на уровне топологических зацеплений.

Согласно определению [1], общий признак гибридных связующих — возникновение термодинамической несовместимости компонентов в процессе их отверждения или протекания реакции поперечного сшивания, следствием которого является незавершенное микрофазовое разделение системы. В работе [2] установлены основные особенности процессов формирования структуры гибридных связующих при их отверждении. Однако имеется крайне мало данных по установлению взаимосвязи кинетики отверждения и процессов микрофазового разделения в полимерных двухфазных системах и влиянию этих параметров на вязкоупругие и механические характеристики таких систем.

В данной работе исследовали типичную полузвзимопроникающую сетку на основе сетчатого ПУ и полибутилметакрилата (ПБМА).

Образцы получали методом формирования сетчатого ПУ в присутствии ПБМА с  $M=3 \cdot 10^5$ , предварительно растворенного в бутилацетате (75%-ный раствор). ПУ-составляющую получали из полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) с  $M=2 \cdot 10^3$ , толуилендиизоцианата (ТДИ) и триметилпропана (ТМП) в мольном соотношении 1 : 2 : 0,66. Катализатором служил дигидрохлорид лаурата бора, концентрация которого изменялась от 0,005 до 0,05%. ПОПГ и ТМП перед синтезом сушили в вакууме при 363 и 313 К соответственно. ТДИ (смесь изомеров 2,4 и 2,6 в соотношении 65 : 35) очищали перегонкой в вакууме. ПБМА очищали переосаждением из ацетона.

Кинетику отверждения ПУ-сетки в присутствии ПБМА изучали на дифференциальному автоматическом калориметре ДАК-1-1А. Соотношение функциональных групп NCO и OH во всех опытах было равномольным. Полученной полимерной композицией (ПУ — ПБМА) заполняли стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ячейку калориметра. После полного превращения изоцианатных групп (процесс контролировался ИК-спектроскопически), полученные полимерные образцы исследовали методом механической динамической спектроскопии на частотном релаксометре, описанном в работе [3] при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц. Температурный диапазон измерений 203—393 К. Следует отметить, что в процессе синтеза образцов содержание растворителя (бутилацетата) в системе не превышало 5%. Для исследования вязкоупругих свойств отверженные образцы вакуумировали, и содержание растворителя в них было столь мало, что пластифицирующий эффект бутилацетата отсутствовал. Начало микрофазового разделения в ходе реакции определяли методом точек помутнения на фотокалориметрическом приборе ФПС-3.

В табл. 1 представлены значения степеней конверсии ПУ в формирующейся полузвзимопроникающей сетке в момент микрофазового разделения и константы скорости реакции при разной концентрации катализатора и разной температуре отверждения при постоянном содержании ПБМА. Анализ полученных результатов показывает, что начало микрофазового

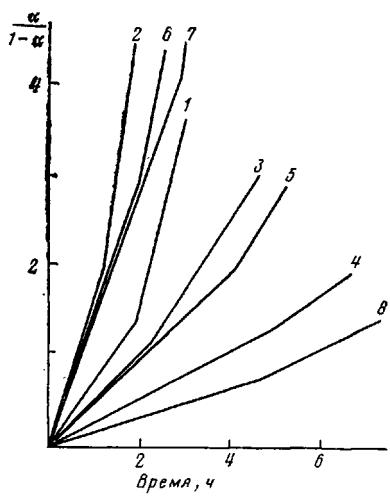


Рис. 1

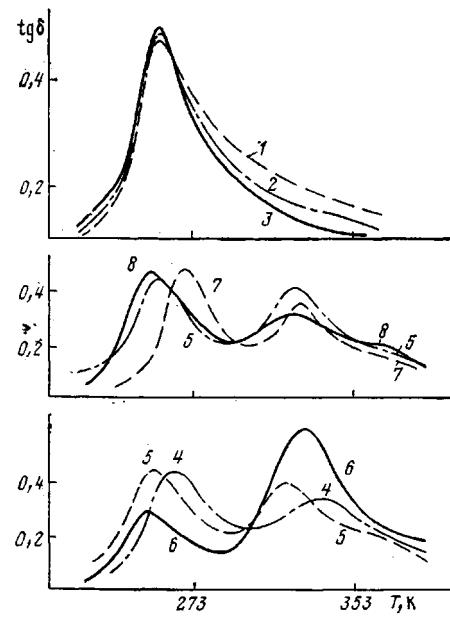


Рис. 2

Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых процесса уретанообразования в присутствии 15%-ного ПБМА при  $T_{\text{отв}}=40$  (3, 8), 60 (1, 2, 4-6) и 80° (7) и  $c_k=0,010$  (2, 3, 5, 7, 8) и 0,05 вес.% (1, 4, 6)

Рис. 2. Температурные зависимости механических потерь ПУ-сетки и полувзаимопроникающих сеток ПУ+ПБМА. Обозначения кривых те же, что на рис. 1

разделения находится в прямой зависимости от константы скорости реакции уретанообразования. Изменение скорости реакции уретанообразования путем варьирования содержания катализатора приводит к изменению степени конверсии от 23 до 39%, при которых начинается фазовое разделение. Варьирование скорости реакции путем изменения температуры (313–353 К) приводит к большему разбросу в степени конверсии от 23 до 56%.

На рис. 1 представлены анаморфозы кинетических кривых реакции уретанообразования сетчатого ПУ (кривые 1–3) в присутствии ПБМА (кривые 4–8), исследованных при различной температуре и концентрации катализатора. Как для сетчатого ПУ, так и для полувзаимопроникающей сетки (ПУ + ПБМА) полученные анаморфозы кинетических кривых характеризуются наличием двух участков, что свидетельствует об изменении скорости реакции в системе после достижения определенной глубины превращения. При сопоставлении опытов 1 и 4, 2 и 5, 3 и 8 наблюдали уменьшение скорости реакции уретанообразования в 3 раза в присутствии ПБМА, но качественно характер анаморфоз кинетических кривых остался прежним.

Анализируя полученные результаты, можно заметить, что только в одном случае (кривая 8) степень конверсии, при которой начинается мик-

Таблица 1

Физико-химические характеристики ПУ-сетки на основе ПОПГ-2000

Образец, №	Температура отверждения, К	$c_k$ , вес.%	Константа скорости реакции $k_p \cdot 10^4$ , кг·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$T_c$ ПУ, К	$E_{\text{ПУ}}$ , МПа	$M_c$
1	333	0,005	3,46	253	2,72	3500
2	333	0,010	7,63	255	2,88	3400
3	313	0,010	1,90	257	2,63	3700

Таблица 2

## Физико-химические параметры ПВПС, содержащих 15% ПБМА на 100% ПУ

Образец, №	Температура отверждения, К	$c_K$	$k_p \cdot 10^4$ , кг·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$	Время начала микрофазового разделения, мин	Степень конверсии в момент начала фазового разделения $\alpha$	$T_c$ ПУ, К	Температура стеклования фазы, обогащенной ПБМА, К	Степень сегрегации	$M_c$
4	333	0,005	1,30	100	0,13	261	333	0,32	2500
5	333	0,010	2,62	43	0,23	253	316	0,33	2400
6	333	0,050	8,10	28	0,39	248	323	0,35	3900
7	353	0,010	7,05	30	0,56	265	315	0,32	1600
8	313	0,010	0,73	290	0,48	249	318	0,34	2000

рофазовое разделение, совпадает со значением степени конверсии, при которой наблюдается излом на аноморфозах. Вероятно, как отмечалось ранее [4], при низких степенях конверсии вследствие более высокой вязкости системы микрофазовое разделение замедляется и экспериментально фиксируется при больших степенях конверсии, что соответствует, собственно, возникновению термодинамической несовместимости компонентов. По всей видимости, отсутствие изломов на кинетических кривых 4–8 в точке начала микрофазового разделения обусловлено отсутствием объемных изменений, вызванных этим микрофазовым разделением, а само оно не сказывается на скорости реакций. Полученные данные, как уже было отмечено, не показывают изменения кинетики реакции при начале микрофазового разделения или вблизи соответствующей ему глубины конверсии, что свидетельствует о протекании процесса микрофазового разделения в формирующемся полувзаимопроникающей сетке по спинодальному механизму [2]. Изложенные выше результаты показывают, что в изученной системе начало микрофазового разделения существенно зависит от кинетики реакции уретанообразования.

Остановимся на результатах исследования синтезированных образцов методом динамической механической спектроскопии. На первом этапе представляется целесообразным проследить влияние кинетических факторов на вязкоупругие свойства ПУ-сетки на основе ПОПГ-2000. Из рис. 2, на котором представлены температурные зависимости коэффициента механических потерь  $\tan \delta$ , следует, что изменения температуры отверждения и концентрации катализатора и, как следствие, констант скорости реакции крайне слабо влияют на вязкоупругое поведение ПУ-сетки. Данные по температуре стеклования и плотности сшивки ПУ-сетки приведены в табл. 1. Эти результаты позволили в дальнейшем провести более корректный анализ вязкоупругого поведения двухфазной системы.

Для рассмотрения вязкоупругого поведения образцов воспользуемся температурными зависимостями механических потерь (рис. 2). Визуальный анализ кривых указывает на различия вязкоупругих свойств образцов, синтезированных в различных кинетических условиях. Представленные в табл. 2 данные показывают, что рост константы скорости реакции образования ПУ-сетки при увеличении концентрации катализатора при постоянной температуре 333 К приводит к образованию менее сшитой ПУ сетки в двухфазной системе. Температура стеклования смещается в область более низких температур (с 261 до 298 К), также падает плотность сшивания. Учитывая, что увеличение константы скорости образования чистой сетки не приводит к заметным изменениям ее структуры, обнаруженные эффекты следует рассматривать, как влияние процесса микрофазового разделения на структуру сетки. При этом существенно изменяется и температура стеклования ПБМА, но проследить ее зависимость от константы скорости не удается.

Однако рост константы скорости реакции отверждения ПУ-сетки при изменении температуры отверждения в ряду 313, 333, 353 К привел к противоположным результатам по сравнению с предыдущим случаем:

$T_c$  ПУ-сетки смещается в область положительных температур от 249 до 265 К, а  $T_c$  ПБМА практически не изменяется.

Наблюдаемые изменения релаксационного поведения полувзаимопроникающей сетки представляются вполне логичными, если рассмотреть их с точки зрения представлений об образовании фаз, обогащенных одним из компонентов двухфазной системы [5].

В области высокоэластического состояния наблюдается кажущийся рост плотности сшивания ПУ, и, по всей видимости, этот эффект связан с вкладом топологических зацеплений в равновесные свойства полувзаимопроникающей сетки.

В рассмотренном ряду рост температуры стеклования фазы, обогащенной ПУ, по-видимому, связан с уменьшением вязкости реакционной системы, что приводит к образованию более регулярной структуры ПУ-сетки. Этот эффект согласуется с увеличением плотности сшивания и соответственно уменьшением ММ между узлами сшивки (табл. 2). Как и следовало ожидать, при понижении температуры отверждения до 313 К  $T_c$  фазы, обогащенной ПУ, несколько сдвигается в область низких температур, поэтому с увеличением вязкости реакционной системы образуется более эффективная структура ПУ-сетки.

Таким образом, установлено неоднозначное влияние константы скорости уретанообразования на структуру сетки в двухфазной системе. Существенную роль играет способ изменения константы скорости реакции: в случае вариации этого параметра путем изменения концентрации катализатора не изменяется начальная вязкость реакционной системы, в то же время при изменении температуры отверждения существенно изменяются как константа скорости реакции, так и вязкость системы. Процесс образования фазовой структуры зависит от этих параметров. Повышение температуры до 353 К (рис. 1, образец 7) приводит к уменьшению вязкости реакционной системы, что способствует повышению взаимной диффузии макромолекул ПБМА и образующейся ПУ-сетки. В результате растет доля топологических зацеплений между компонентами и увеличивается модуль высокоэластичности двухфазной системы образцов. Аналогичный эффект можно наблюдать и для образца 8, однако он обусловлен минимальной скоростью уретанообразования при высокой вязкости реакционной системы. В случае наибольшей константы скорости (образец 6) и низкой вязкости системы количество топологических зацеплений минимально, о чем свидетельствует наименьший модуль высокоэластичности (табл. 2). Для этого образца наблюдается самый интенсивный максимум механических потерь в области стеклования ПБМА, что подтверждает возможность образования непрерывной фазы ПБМА. Приведенные данные по вязкоупругим свойствам однозначно свидетельствуют о несовместимости компонентов ПУ — ПБМА.

Изменение кинетики формирования двухфазной системы существенно влияет на ее вязкоупругие свойства. Расчет степени сегрегации компонентов по параметрам релаксационных максимумов показал слабую зависимость этой величины от кинетики формирования системы. Этот результат несколько отличается от вывода работы [6], где исследовали взаимопроникающие сетки (ПУ — олигоуретанакрилат) и было сделано заключение о влиянии условий формирования на степень сегрегации компонентов. Однако эти отличия вполне понятны, если учесть сходное химическое строение ПУ и олигоуретанакрилата, где возможна термодинамическая совместимость компонентов. Очевидно, пара ПУ + ПБМА термодинамически несовместима ни при каких условиях, что подтверждается неизменностью относительной степени сегрегации, в то же время каждая из фаз состоит из обоих компонентов и может рассматриваться как самостоятельная взаимопроникающая сетка, в которой реализуется смешение компонентов путем образования зацеплений. Изменение кинетических факторов образования двухфазной системы может служить эффективным приемом регулирования свойств гибридной матрицы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 771.
2. Липатов Ю. С. Некоторые физико-химические проблемы создания и регулирования свойств взаимопроникающих полимерных сеток. Черноголовка, 1986. 25 с.
3. Ресовицкий В. Ф., Шифрин В. В. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. 126 с.
4. Липатов Ю. С., Григорьева О. П. // Докл. АН УССР. Б. 1983. № 11. С. 43.
5. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 260 с.
6. Липатов Ю. С., Ресовицкий В. Ф., Дацко П. В. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 703.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
11.01.88

Yu. S. Lipatov, V. F. Posovitskii, T. T. Alekseeva,  
N. V. Babkina

### DEPENDENCE OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF HYBRIDE BINDERS ON KINETICS OF THEIR FORMATION

#### Summary

The correlation between kinetics of formation and microphase separation in two-phase polymer system on the basis of network PU and polybutyl methacrylate and the effect of these parameters on viscoelastic properties of semiinterpenetrating network have been studied. The change of kinetics is shown to change essentially the viscoelastic properties of the two-phase system. This phenomenon is explained on the basis of conception about the formation of phases enriched with one of the components of the system. Mixing of components in such two-phase system is shown to be realized on the level of topological entanglements.