

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. С. Ю. Липатов, А. М. Файнлейб, Т. А. Шанталей,
Л. М. Сергеева

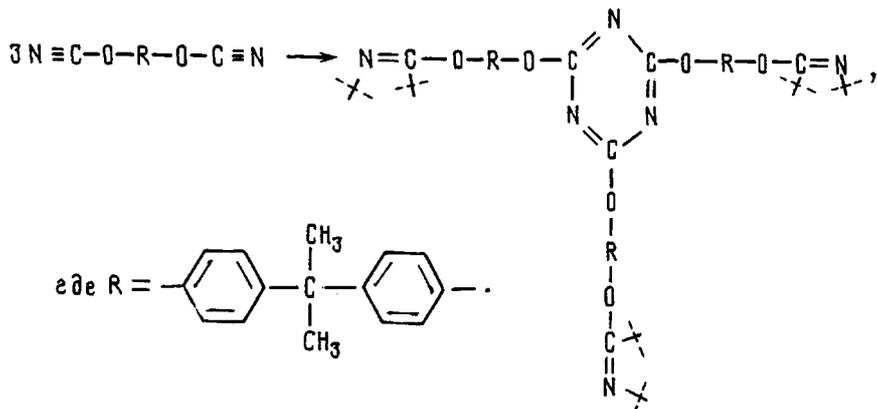
ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ДИЦИАНАТОВ И ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Синтезированы полувзаимопроникающие сетки (ПВПС) на основе олигомеров дицианатов и их сополимеров с олигоэпоксидами и линейных ПУ. Сетчатым компонентом ПВПС являлся полицианурат или сополимер дицианата с циклоалифатическим эпоксидным олигомером, линейным компонентом – ПУ на основе олигобутиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Методом диэлектрической релаксации в диапазоне 133 – 423 К на частоте 1 кГц исследовали молекулярную подвижность образцов ПВПС и их индивидуальных компонентов. На основе анализа температурных зависимостей положений максимумов диэлектрических потерь при различном соотношении компонентов в ПВПС, а также данных ИК-спектроскопии сделан вывод о перераспределении межмолекулярных взаимодействий в системе в зависимости от состава. При этом для ПВПС, сетчатым компонентом которой является сополимер дицианата с олигоэпоксидом, наблюдали сосуществование непрерывных фаз обоих компонентов в широком диапазоне составов.

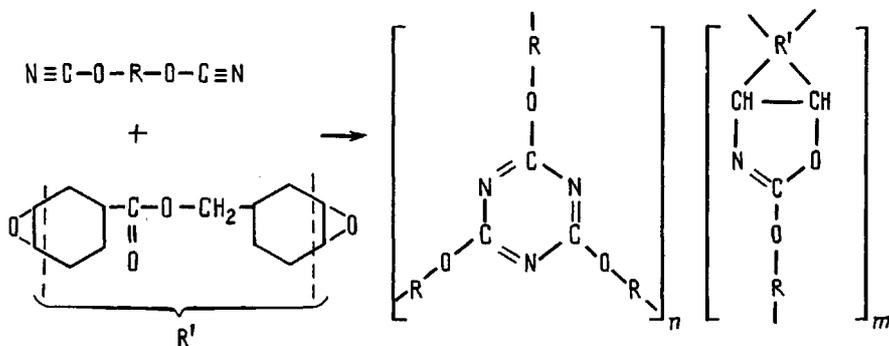
Поиск полимерных материалов с варьируемым комплексом физических свойств приводит к различного рода композиционным системам. В связи с этим большое значение приобретает оценка структуры композиций как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровне. Некоторые сведения о структуре такого рода систем могут быть получены с использованием косвенных методов, например при изучении диэлектрического поведения полимерных композиций [1]. В случае сегрегированных или частично сегрегированных систем, когда каждый из компонентов образует самостоятельную фазу, можно наблюдать релаксационные переходы, соответствующие стеклованию этих фаз [2]. При неполной сегрегации возможно отклонение температурного положения указанных переходов и их расширение по сравнению с наблюдаемыми в гомополимерах, а также появление дополнительных релаксационных областей, которые обусловлены молекулярным движением в переходных слоях, разделяющих отдельные фазы [3].

Цель настоящей работы – изучение структурных особенностей композиций типа полувзаимопроникающих сеток (ПВПС) путем исследования релаксации дипольной поляризации и молекулярной подвижности.

Были синтезированы ПВПС на основе олигомеров дицианатов и их сополимеров с олигоэпоксидами и линейных ПУ. Сетчатой матрицей ПВПС служил густосшитый полимер, получаемый в результате термоструктурирования олигомеризованного ди-



дианата бисфенола А (ДЦЭ) либо соолигомера дицианата с циклоалифатическим эпоксиальным олигомером (ДЦЭП)



В литературе [4] описаны способы термоструктурирования дицианатов и способы получения их сополимеров с различными реакционноспособными мономерами, в том числе с эпоксиальными соединениями. В настоящей работе для получения матриц ПВПС использовали олигомеры, полученные известными способами путем прерывания реакции полимеризации на стадии олигомера. Известно [4], что дицианаты подвергаются термоструктурированию в присутствии катализаторов полициклотримеризации (например, третичных аминов) при $\geq 423 \text{ K}$.

Линейным компонентом в исследуемых системах служил термопластичный ПУ на основе олигобутиленгликольдицианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата марки «Витур Т-261». ПВПС получали термоотверждением реакционноспособного олигомера, содержащего линейный ПУ. Был синтезирован ряд образцов переменного состава с различным соотношением линейного и сетчатого компонентов.

Молекулярную подвижность полученных образцов исходных полимеров и ряда ПВПС исследовали методом диэлектрической релаксации путем построения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в диапазоне 133–423 K на частоте 1 кГц. Измерения $\text{tg } \delta$ исследуемых образцов проводили в вакууме, при остаточном давлении 0,2–0,5 кПа, с помощью моста переменного тока типа TR-9701.

Методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра типа «Specord M-80» было установлено, что при термоотверждении исходной композиции дицианат – ПУ или соолигомер дицианата с олигоэпоксидом – ПУ имеет место только структурирование олигомерного компонента с образованием сетчатой структуры. Химического взаимодействия (прививки) олигомеров с ПУ не установлено. В ИК-спектре конечного полимера полностью отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям цианатной группы в области 2240–2280 cm^{-1} , а в случае соолигомера – и полосы поглощения α -окисного цикла (916 cm^{-1}), но присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей $\text{C}=\text{N}$ циануратного цикла (продукта циклотримеризации групп $\text{O}-\text{C} \equiv \text{N}$ при 1370 и 1570 cm^{-1} (рис. 1, а–в), а в случае соолигомера (сополимера) и полосы поглощения при 1680 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ оксазолинового цикла.

Наличие сетчатой структуры доказывается определением гель-фракции ряда синтезированных образцов ПВПС (табл. 1).

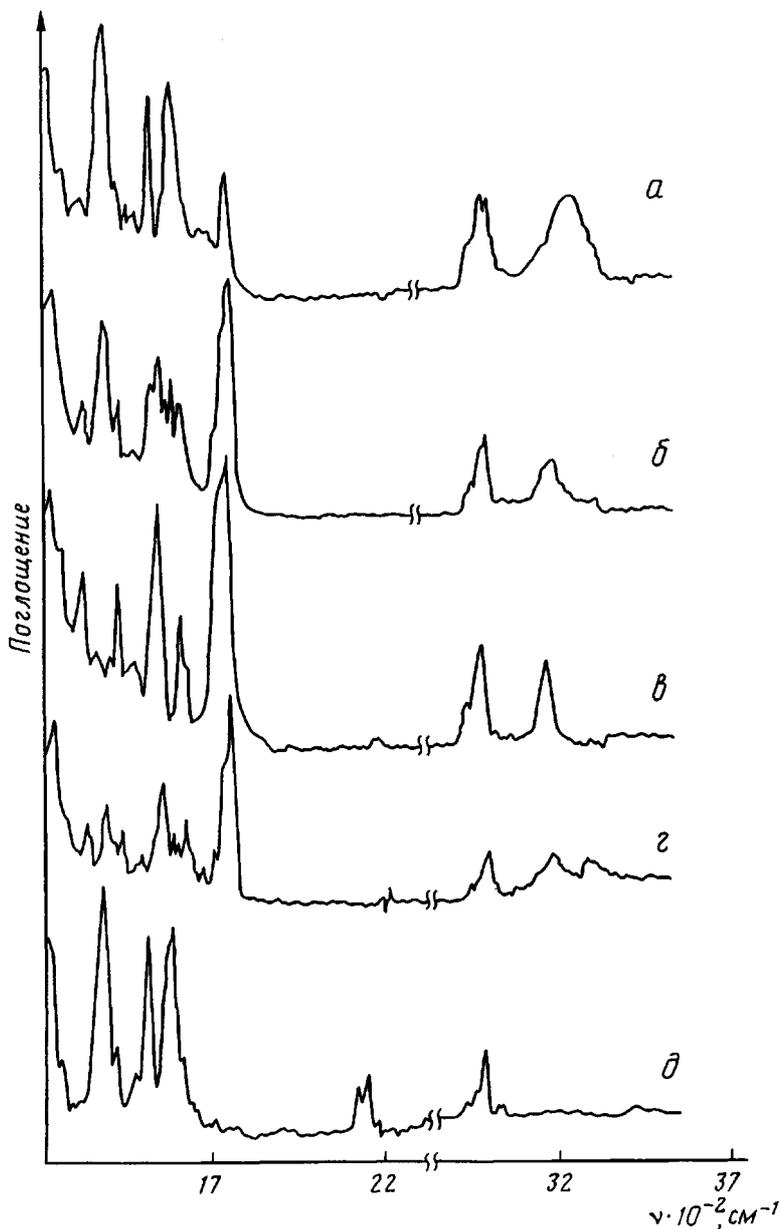


Рис. 1. Инфракрасные спектры: ДЦЭП (а); ПВПС ДЦЭП – ПУ (б); ПУ на основе олигобутиленгликольадипиата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (в); ПВПС ДЦЭ – ПУ (г); ДЦЭ (д)

Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для исходных сетчатых полимеров, линейного полимера, а также ПВПС представлены на рис. 2 и 3. В табл. 1 приведены также характеристики диэлектрических релаксационных максимумов для ряда образцов двух исследуемых систем.

Рассмотрим сначала систему на основе ДЦЭ и линейного ПУ (рис. 2, кривая 1). Как видно, линейный ПУ характеризуется двумя обычными максимумами, соответствующими дипольно-сегментальными 268 ± 2 К и дипольно-групповым 184 ± 2 К потерям [5]. Для сетчатого полимера (кри-

Гель-фракция образцов ПВПС

Образец, №	Состав	Гель-фракции, %
3	ДЦЭ : ПУ = 2 : 8	10
	ДЦЭП : ПУ = 2 : 8	8
4	ДЦЭП : ПУ = 4 : 6	58
5	ДЦЭ : ПУ = 4 : 6	61
	ДЦЭП : ПУ = 5 : 5	74
6	ДЦЭ : ПУ = 5 : 5	77
	ДЦЭП : ПУ = 6 : 4	79
7	ДЦЭ : ПУ = 6 : 4	81
	ДЦЭП : ПУ = 8 : 2	96
9	ДЦЭ : ПУ = 8 : 2	100
	ДЦЭП : ПУ = 10 : 0	100
10	ДЦЭ : ПУ = 10 : 0	100

ная 10) также наблюдаются два максимума — при 350 ± 2 К и при 153 ± 2 К. Второй, безусловно, можно отнести к дипольно-групповым релаксационным потерям, в то время как первый обусловлен скорее всего дефектностью густосшитой циануратной сетки, в которой протяженность цепей между узлами сшивки меньше длины кинетического сегмента, и потому движение последних не может быть реализовано [6].

Теперь рассмотрим релаксационное поведение образцов ПВПС в зависимости от состава. Как видно из рис. 2, при увеличении в системе количества ДЦЭ от 0 до 50 мас. % происходит смещение максимума $\lg \delta$, соответствующего дипольно-сегментальной релаксации в линейном ПУ, в область более высоких температур — от 270 ± 2 до 333 ± 2 К. Это говорит об уменьшении молекулярной подвижности релаксирующих сегментов в ПУ при введении в систему ДЦЭ и образовании полимерной сетки, что вполне естественно. Абсолютные же значения $\lg \delta$ сначала возрастают (при увеличении массовой доли ДЦЭ в исходной смеси до 20%), а потом значительно понижаются (табл. 2). Очевидно, присутствие небольших количеств сетчатого полимера в массе линейного ПУ нарушает присущие ПУ внутри- и межмолекулярные взаимодействия, в связи с чем увеличивается количество релаксирующих сегментов. Однако наличие локальных включений сетчатого полимера затрудняет процессы релаксации, что и приводит первоначально к увеличению потерь при снижении молекулярной подвижности. Далее при увеличении ДЦЭ в исходной полимер-олигомерной смеси от 20 до 50 мас. % происходит связывание все большего числа релаксирующих сегментов, как из-за присутствия сетчатого полимера, так и вследствие перераспределения межмолекулярных взаимодействий в системе. Это приводит к уменьшению как молекулярной подвижности, так и $\lg \delta$.

При дальнейшем увеличении ДЦЭ в исходной полимер-олигомерной смеси до 60 мас. % полностью исчезает максимум, характеризующий дипольно-сегментальную подвижность линейного полимера. В этой области составов скорее всего происходит обращение фаз, и непрерывной фазой становится сетчатый полимер, ввиду густоты сшивки которого релаксационные процессы на уровне сегментов в линейном полимере невозможны.

Тенденция к снижению абсолютной величины потерь на дипольно-

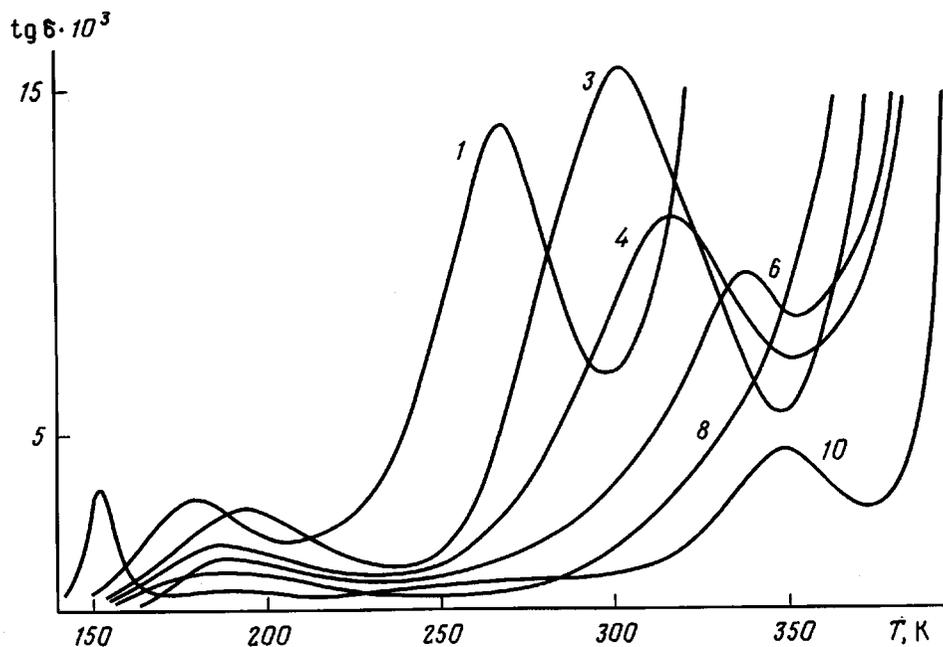


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПВПС на основе ПУ – ДЦЭ. Здесь и на рис. 3 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

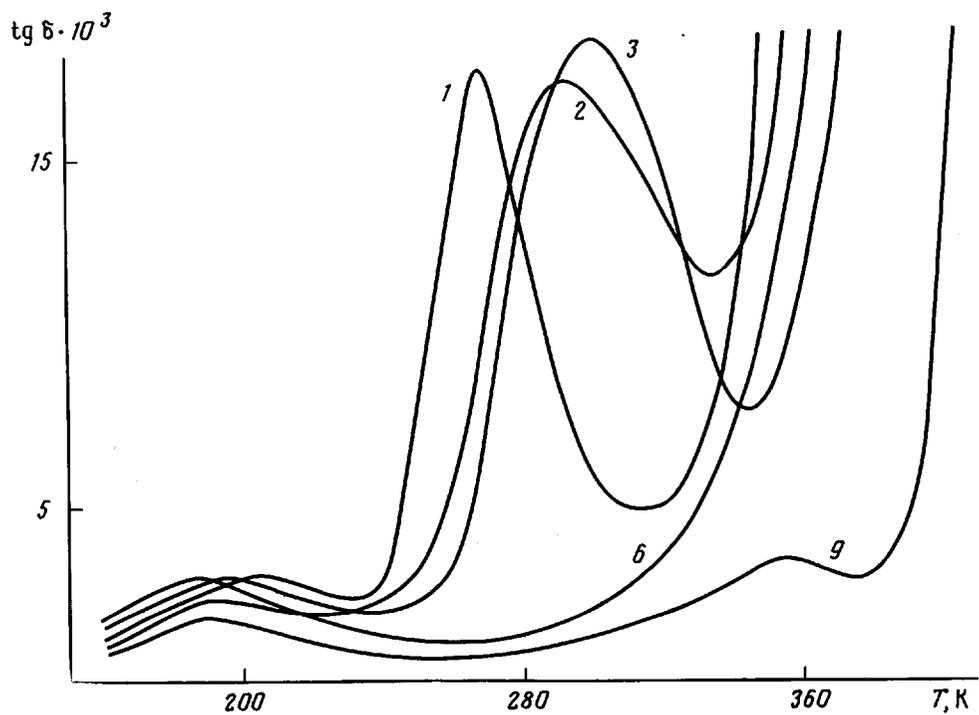


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПВПС на основе ПУ – ДЦЭП

Диэлектрические релаксационные характеристики образцов ПВПС на основе ПУ и ДЦЭ, ПУ и ДЦЭП

Образец, №	Состав	Максимум дипольно-сегментальных потерь		Максимум дипольно-групповых потерь	
		$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	$T \pm 2, \text{ К}$	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	$T \pm 2, \text{ К}$
1	ПУ : ДЦЭ=10 : 0	140	268	31	184
	ПУ : ДЦЭП=10 : 0	176	263	30	200
2	ПУ : ДЦЭ=9 : 1	155	290	24	196
	ПУ : ДЦЭП=9 : 1	172	292	24	190
3	ПУ : ДЦЭ=8 : 2	155	303	32	193
	ПУ : ДЦЭП=8 : 2	184	300	28	197
4	ПУ : ДЦЭ=7 : 3	118	317	18	184
	ПУ : ДЦЭП=6 : 4	—	—	33	181
5	ПУ : ДЦЭ=6 : 4	100	333	18	188
	ПУ : ДЦЭП=5 : 5	—	—	30	179
6	ПУ : ДЦЭ=5 : 5	95	336	16	201
	ПУ : ДЦЭП=5 : 5	—	—	30	179
7	ПУ : ДЦЭ=4 : 6	—	—	14	185
	ПУ : ДЦЭП=2 : 8	—	—	25	191
8	ПУ : ДЦЭ=3 : 7	—	—	10	187
	ПУ : ДЦЭП=1 : 9	34	358	17	188
9	ПУ : ДЦЭ=2 : 8	—	—	6	166
	ПУ : ДЦЭП=0 : 10	33	360	18	189
10	ПУ : ДЦЭ=0 : 10	45	351	34	153

групповом уровне (табл. 1) свидетельствует о том, что при увеличении содержания сетчатого полимера в системе, все большее количество полярных групп ПУ участвует в различного рода взаимодействиях с полярными группами сетчатого полимера, т. е. идет процесс перераспределения межмолекулярных взаимодействий. Такой же вывод был уже сделан при рассмотрении изменения дипольно-сегментальных потерь. Однако в ИК-спектрах образцов ПВПС (рис. 1) явных изменений, указывающих на протекание дополнительных химических взаимодействий, кроме полициклотримеризации дицианата, не наблюдается. При этом с увеличением массовой доли ДЦЭ в системе в спектрах композиций интенсивность полосы валентных колебаний ассоциированных карбоксильных групп (1732 см^{-1}) падает. В полосе валентных колебаний групп NH (3340 см^{-1}) появляется низкочастотное плечо, обусловленное наличием слабосвязанных групп NH. Интенсивность этого плеча растет с увеличением в системе массовой доли ДЦЭ, что свидетельствует о разрушении водородных связей, свойственных ПУ.

Теперь рассмотрим систему на основе ДЦЭП и ПУ (рис. 3). Как видно, здесь наблюдаются аналогичные тенденции снижения молекулярной подвижности на уровне сегментов линейного полимера при увеличении в системе массовой доли сетчатого. Температура релаксационного максимума $\operatorname{tg} \delta$, соответствующего дипольно-сегментальной релаксации в линейном ПУ, повышается с 263 ± 2 до $300 \pm 2 \text{ К}$ при возрастании содержания сетчатого полимера от 0 до 20%. При дальнейшем возрастании мас-

своей доли сетчатого полимера в системе максимум $\text{tg } \delta$, обусловленный сегментальной подвижностью в линейном ПУ, вообще не проявляется до соотношения линейного и сетчатого компонентов как 1 : 9, где уже начинает проявляться максимум, характеризующий дипольно-сегментальную релаксацию фрагментов полимерной сетки, либо ее дефектов (рис. 3, кривая 9). Здесь необходимо отметить, что в случае сополимера на основе ДЦЭП уже получаем менее упорядоченную сетку, в узлах которой располагаются как шестичленные циануратные, так и пятичленные оксазольные циклы, соединенные между собой молекулярными фрагментами различной природы, в одном из которых присутствует сложноэфирная группировка. Сопоставляя ИК-спектры индивидуальных сетчатого и линейного полимеров и ПВПС с соотношением компонентов 5 : 5, видим, что в спектре композиции в мультиплетной полосе валентных колебаний карбонильной группы (1734 см^{-1}) наблюдается перераспределение интенсивностей. Интенсивность плеча ассоциированных уретановых групп падает, при этом с низкочастотной стороны появляется новое плечо, отсутствующее в спектрах индивидуальных сетчатого и линейного полимеров.

Полоса валентных колебаний NH-групп несколько уширяется и смещается в низкочастотную сторону на $4\text{--}5 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о перераспределении сетки физических связей. По-видимому, в системе возникают новые, более сильные водородные связи между линейным и сетчатым компонентами.

Такое перераспределение межмолекулярных взаимодействий от внутримолекулярных и межмолекулярных в чистом ПУ к межмолекулярным между линейным и сетчатым компонентами и приводит к значительному уменьшению молекулярной подвижности гибких полиэфирных фрагментов ПУ. При возрастании в системе массовой доли сетчатого компонента свыше 20% релаксационный максимум $\text{tg } \delta$, характеризующий сегментальную подвижность в линейном ПУ, вообще не проявляется.

Нерегулярность строения сетчатого полимера на основе ДЦЭП, обусловленная статистическим характером распределения в нем соолигомеров различной природы, различного строения циклы в узлах шивки должны затруднять его существование в системе в виде отдельных микрофазовых включений. По-видимому, в области соотношений компонентов ПУ : ДЦЭП от 8 : 2 до 2 : 8 сильные межмолекулярные взаимодействия между ними в значительной степени затрудняют релаксационные процессы на сегментальном уровне. Это позволяет для данной системы предположить существование широкой области составов, где сосуществуют две непрерывные фазы, образующие ПВПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Т. И., Краснер Л. В., Андрианова Л. С., Чернова Ж. Д., Белополюска Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1982, Т. 24, № 10, С. 2071.
2. Manson J. A., Sperling L. H. Polymer Blends and Composites. N. Y., 1976.
3. Липатов Ю. С. // Смеси и сплавы полимеров. Киев, 1978, С. 38.
4. Погосян Г. М., Панкратов В. А., Заплишний В. Н., Мацюк С. Г. Политриазины. Ереван, 1987. 615 с.
5. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. 279 с.
6. Борисова Т. И., Гладченко С. В., Краснер Л. В., Андрианова Л. С. // Высокомолек. соед. Б. 1979, Т. 21, № 2, С. 104.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук Украины,
Киев

Поступила в редакцию
15.04.91

S. Yu. Lipatov, A. M. Fainleib, T. A. Shantalii,
L. M. Sergeeva

**SEMIINTERPENETRATING NETWORKS ON THE BASE
OF OLIGOMERS OF DICYANATES
AND LINEAR POLYURETHANES**

S u m m a r y

Semiinterpenetrating networks (SIPN) have been synthesized from dicyanates oligomers and copolymers with oligoepoxides and from linear polyurethanes. Polycyanurate or copolymer of dicyanate with cycloaliphatic epoxide oligomer was a network component, polyurethane on the base of oligobutylene glycol adipate and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate was a linear component. Molecular mobility in samples of SIPN and their particular components has been studied by dielectrical relaxation method in the 133-423 K range on the 1 kHz frequency. From analysis of temperature dependences of positions of maxima of dielectrical loss for various ratios of SIPN components and from the IR-spectroscopy data the redistribution of intermolecular interactions in the system with the change of the composition was concluded. For SIPN with copolymer of dicyanate with oligoepoxide as a network component the coexistence of continuous phases of both components was observed in the wide compositions range.