

УДК 541.64:539.2

ГРАДИЕНТНЫЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИУРЕТАНА И СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С ДИМЕТАКРИЛАТТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛОМ¹

© 1996 г. Л. В. Карабанова, Л. М. Сергеева, Е. Д. Луцкык, В. П. Кузнецова

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 01.12.95 г.

Методом объемной дилатометрии изучены традиционные и градиентные взаимопроникающие полимерные сетки на основе кремнийсодержащего полиуретана и сopolимера бутилметакрилата с диметакрилаттриэтиленгликолем. Температурные переходы, состав и микрофазовое разделение в градиентных взаимопроникающих полимерных сетках существенно отличаются на разной глубине образцов. Свойства градиентных сеток определяются не только наличием градиента состава, но и микрофазностью, что влияет на их неоднородность, различные типы морфологии и, следовательно, физические свойства.

Среди многообразия полимерных композиционных материалов, предложенных в последнее время, особый интерес вызывают композиции с градиентом свойств. К ним относятся и градиентные взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), получению и исследованию которых посвящено ряд работ [1–6].

Градиентные ВПС – это смеси трехмерных полимеров, концентрация компонентов которых изменяется по сечению образца. Системы такого типа могут быть получены методом последовательного отверждения, в котором набухание предварительно сформированного первого компонента в мономерах прекращают на определенной стадии, не доводя до равновесия, и проводят полимеризацию с получением второго полимера, концентрация которого в матричном полимере имеет градиент. В результате формируются системы, свойства которых отличаются как от свойств индивидуальных полимеров, так и от ВПС, полученных традиционным способом.

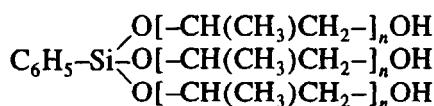
Градиентные ВПС можно рассматривать как совокупность слоев полимерных смесей, состав и свойства которых постепенно изменяются от поверхности к сердцевине образцов.

Ранее было показано [5], что в ходе формирования ВПС на определенной стадии реакции происходит микрофазовое разделение, вызванное возникновением термодинамической несовместимости. Начало и скорость микрофазового разделения определяются как составом системы, так и кинетикой протекания реакций образования се-

ток в ВПС. Очевидно, что в градиентных ВПС в каждом условно выделенном слое, отличающемся по составу от среднего, условия микрофазового разделения будут различны, приводя к различиям в морфологии и свойствах системы. В соответствии с этим цель настоящей работы – изучение и сопоставление некоторых свойств обычных и градиентных ВПС аналогичной химической природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получены традиционные и градиентные ВПС на основе полиуретана, содержащего кремний в узлах сшивки, и сopolимера бутилметакрилата с диметакрилаттриэтиленгликолем (СБД). Для получения ПУ предварительно синтезировали трехфункциональный олигогликоль на основе поликсипропиленгликоля с $M = 1052$ и фенилтриэтоксисилана следующей структуры:



Кремнийсодержащий олигогликоль отверждали аддуктом триметилолпропана с толуилендиизоцианатом в соотношении 1 : 1.5 г-экв. ВПС получали набуханием полиуретановой сетки-матрицы в смеси бутилметакрилата и диметакрилаттриэтиленгликоля с инициатором фотополимеризации изобутиловым эфиrom бензоина с последующей выдержкой набухшего образца в герметичном блоке для достижения равновесного распределения диффузантов и фотополимеризацией компонентов реакционной смеси.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научного фонда (грант UAZ 000).

Градиентные ВПС формировали набуханием полиуретановой сетки-матрицы в реакционной смеси, являющейся заготовкой второй сетки, в течение определенного времени. Это время оценивали из предварительно полученных данных по кинетике набухания. Затем без достижения равновесного распределения диффузантов проводили фотополимеризацию реагентов.

Градиентные ВПС были сформированы в виде блоков толщиной 5 мм. Для исследования температурных переходов и механических свойств делали срезы перпендикулярно градиенту концентрации сополимера толщиной около 0.5 мм (от поверхности до середины блока).

Полученные системы изучали методом объемной дилатометрии, в котором в качестве рабочей жидкости в области положительных температур использовали ртуть, в области отрицательных температур – ПДМС. Методика измерений и способ обработки дилатограмм аналогичны описанным в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении температурных переходов в системах на основе кремнийсодержащего ПУ и СБД на первом этапе были исследованы традиционные ВПС с различным соотношением сеток, без знания свойств которых анализ градиентных ВПС был бы затруднен.

На рис. 1 приведены зависимости удельного объема от температуры для серии традиционных ВПС с различным соотношением компонентов. Как видно (кривая 1), стеклование кремнийсодержащего ПУ наблюдается при 241 К. Для СБД излом на кривой, соответствующий α -переходу (кривая 2), происходит при 374 К. Для ВПС всех исследованных составов на кривых наблюдали два перехода, находящихся в области температур стеклования составляющих сеток (кривые 3–6), что характерно для двухфазных полимерных систем [8]. Однако во взаимопроникающих полимерных сетках происходит смещение температур стеклования по температурной шкале относительно положения в составляющих компонентах. Такое смещение в ВПС связано с незавершенным фазовым разделением компонентов и образованием двух фазовых областей переменного состава [9]. При этом смещение T_g происходит закономерно с изменением состава ВПС (рис. 2). В области составов, отвечающих содержанию сополимера в ВПС 10–80%, происходит линейное повышение температуры стеклования одной фазы и понижение другой. В области составов, отвечающих содержанию сополимера 80–100% наблюдается резкий рост температуры стеклования сополимера в ВПС. Это может быть связано с инверсией фаз в системе, а также резким изменени-

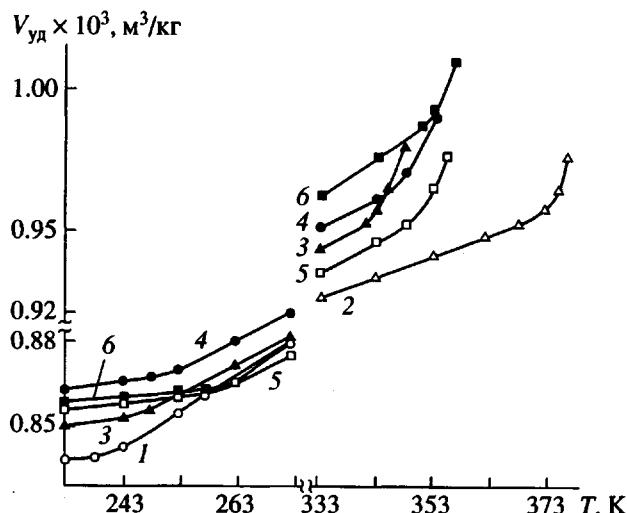


Рис. 1. Зависимость удельного объема от температуры для кремнийсодержащего ПУ (1), СБД (2), традиционных ВПС с массовой долей сополимера 10.92 (3), 32.08 (4), 50.93 (5) и 60.57% (6).

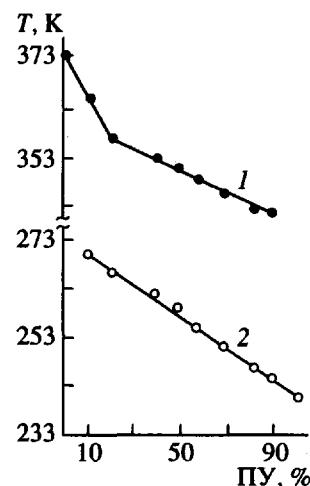


Рис. 2. Концентрационные зависимости температур стеклования СБД (1) и кремнийсодержащего ПУ (2).

ем степени сегрегации компонентов [10]. Об этом же свидетельствуют результаты физико-механических испытаний образцов традиционных ВПС (рис. 3). В области тех же составов (80–100% сополимера в ВПС) наблюдается рост предела прочности и падение разрывного удлинения образцов ВПС.

При исследовании температурных переходов в срезах двух градиентных систем, сделанных перпендикулярно градиенту концентрации второго компонента, получены результаты, представленные на рис. 4.

На кривых зависимости удельного объема от температуры четырех последовательных срезов

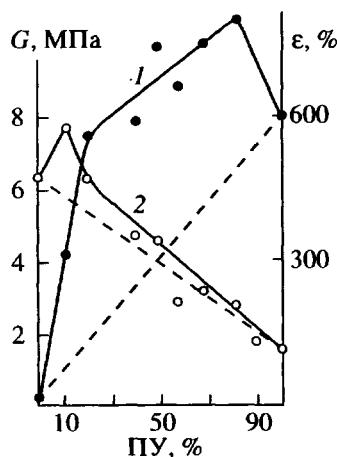


Рис. 3. Концентрационные зависимости предела прочности (1) и удлинения при разрыве пленок (2) на основе традиционных ВПС, состоящих из кремнийсодержащего ПУ и СБД.

градиентной системы 1 (ГВПС-1) наблюдаются два температурных перехода, соответствующих стеклованиею кремнийсодержащего ПУ и СБД в системе (рис. 4а). Видно, что изломы соответствующие стеклованиею компонентов в слоях ГВПС-1 осуществляют дрейф по температурной шкале. Так, если температура стеклования сополимера в первом, поверхностном слое, составляет 348 К, во втором – 343 К, в третьем – 340 К, то в четвертом – 339 К.

Также изменяется и температура стеклования ПУ в слоях градиентной системы 1: от 254 К в первом, поверхностном слое, до 245 К в четвертом слое.

Для градиентной системы 2 (ГВПС-2) наблюдается аналогичная картина (рис. 4б). Температу-

ра стеклования СБД изменяется от 350 К в первом, поверхностном слое, до 339 К в четвертом слое. Стеклование кремнийсодержащего ПУ падает с 261 К в поверхностном слое до 253 К в середине градиентного блока.

Сравнение этих данных с данными по температурам стеклования сополимера в ВПС определенных составов (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что в срезах градиентных систем содержится разное количество этого компонента. Используя рис. 2 в качестве калибровочного, можно определить содержание СБД в слоях градиентных ВПС. Сопоставление температур стеклования сополимера в ВПС определенных составов (рис. 2) и температур стеклования сополимера в последовательных слоях градиентных систем позволило установить, что в ГВПС-1 в первом, поверхностном слое, массовая доля СБД составляет 40%, во втором – 18%, в третьем – 5% и в четвертом – 2%. В ГВПС-2 соответственно доля СБД в первом слое составляет 51%, во втором – 30%, в третьем – 18% и в четвертом – 5%.

Параллельно были проведены исследования состава слоев градиентных систем методом послойного элементного анализа; результаты приведены на рис. 5.

Сравнение данных, полученных двумя способами, показывает, что они одного порядка. Имеющиеся различия связаны с точностью определения массовой доли азота в последовательных срезах градиентных систем, которого относительно мало.

Однако закономерность изменения массовой доли СБД в последовательных срезах систем одинакова и однозначно свидетельствует о градиентном распределении этого компонента по толщине образцов ВПС.

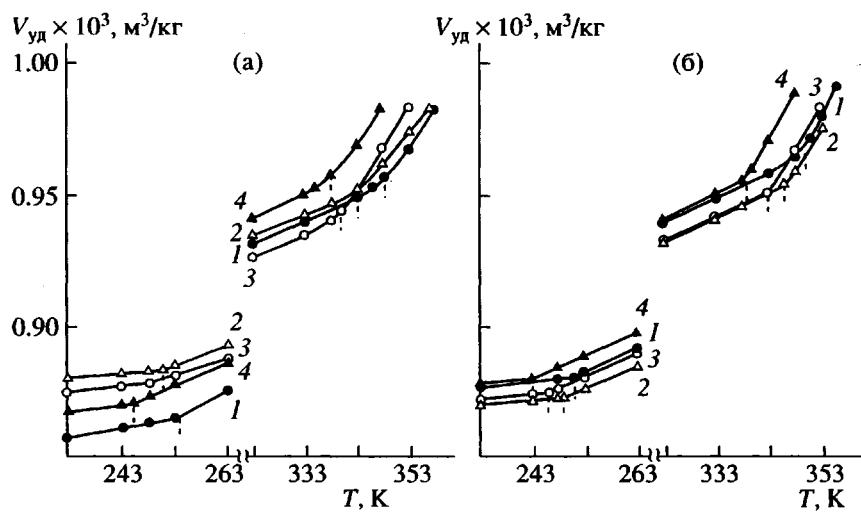


Рис. 4. Зависимость удельного объема от температуры для срезов ГВПС-1 (а) и ГВПС-2 (б). Нумерация слоев от поверхности до сердцевины градиентной системы.

Изменение температур стеклования и состав фаз в ВПС определенных составов и в слоях градиентных систем

Массовая доля СБД	Температура стеклования кремнийсодержащего ПУ	Температура стеклования СБД	Объемная доля ПУ в фазе ПУ	Объемная доля СБД в фазе СБД
	T_g1 , К	T_g2 , К	Φ_1	Φ_2
Кремнийсодержащий ПУ				
0	241			
Сополимер бутилметакрилата с диметакрилаттриэтиленгликолем				
100		374		
Взаимопроникающие полимерные сетки				
10.92	245	342	0.9541	0.8305
18.58	247	343	0.9317	0.8362
32.08	251	346	0.8879	0.8533
42.85	255	349	0.8456	0.8702
50.93	259	351	0.8046	0.8813
60.57	262	353	0.7746	0.8922
79.95	266	357	0.7357	0.9137
89.33	270	365	0.6979	0.9553
Слои градиентной ВПС-1				
1	254	348	0.8560	0.8646
2	251	343	0.8879	0.8362
3	248	340	0.9206	0.8188
4	245	339	0.9541	0.8129
Слои градиентной ВПС-2				
1	261	350	0.7845	0.8757
2	259	346	0.8046	0.8533
3	256	343	0.8352	0.8362
4	253	339	0.8666	0.8129

При градиентном изменении концентрации одного из компонентов ВПС по толщине образца в процессе отверждения на разном расстоянии от поверхности формируются смеси с различной структурой. Они различаются толщиной межфазного слоя, размерами фазовых образований, диффузностью фазовых границ, степенью сегрегации компонентов [11].

Несмотря на то, что ВПС с различными по химическому составу и способам получения компонентами являются в основном термодинамически несовместимыми системами [12] и характеризуются положительными значениями свободной энергии смешения Гиббса, в действительности полного фазового разделения не наблюдается, оно тормозится на определенной стадии. При этом происходит разделение системы на две фазы различных составов. Одна фаза представляет собой раствор компонента 1 в компоненте 2, вторая – компонента 2 в компоненте 1 [9, 13]. Согласно работе [13], данные фазы могут рассматриваться как независимые ВПС с молекулярным

уровнем смешения, так как фазовое разделение в этих областях не произошло, и система “заморозилась” в состоянии, близком к равновесному. Об этом свидетельствует, в частности, изменение температур стеклования компонентов ВПС с изменением соотношения сеток (рис. 2). При полном фазовом разделении температуры стеклования компонентов в ВПС должны были бы соответствовать температурам исходных компонентов – ПУ и СБД. Рассматривая каждую фазу как совместимую ВПС и используя данные по температурам стеклования компонентов в ВПС определенных составов и в слоях градиентных ВПС, мы попытались оценить состав фаз, на которые распадаются системы. Для этого применили уравнение Фокса [14]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\Phi_1}{T_{g1}} + \frac{\Phi_2}{T_{g2}},$$

где Φ_1 и Φ_2 – объемные доли компонентов в данной фазе, T_{g1} и T_{g2} – температуры стеклования ин-

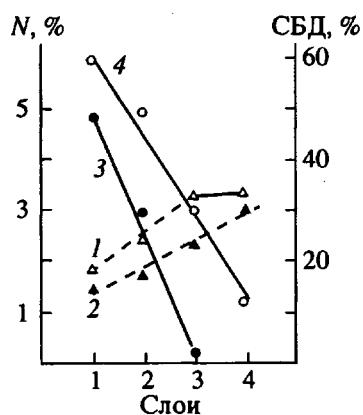


Рис. 5. Изменение массовой доли азота в слоях ГВПС-1 (1), ГВПС-2 (2) и массовой доли СБД в слоях ГВПС-1 (3), ГВПС-2 (4). Нумерация слоев от поверхности до сердцевины градиентной системы.

индивидуальных компонентов, T_g – температура стеклования компонента в ВПС.

По изменению температуры стеклования ПУ в ВПС была определена объемная доля ПУ в фазе, обогащенной ПУ

$$\varphi_1 = \frac{T_{g1}T_{g2} - T_{g1}T_g}{T_g(T_{g2} - T_{g1})}$$

По изменению температуры стеклования сополимера в ВПС – объемная доля сополимера в фазе, обогащенной сополимером

$$\varphi_2 = \frac{T_{g1}T_{g2} - T_{g2}T_g}{T_g(T_{g1} - T_{g2})}$$

Аналогичные расчеты были проведены для компонентов в слоях градиентных ВПС. Результаты расчетов представлены в таблице.

Как видно, с изменением соотношения сеток в традиционных ВПС, состав фаз, формирующихся в процессе получения систем, изменяется. Так, объемная доля ПУ в фазе, обогащенной ПУ, ко-

леблется от 0.95 до 0.70. А объемная доля СБД в фазе, обогащенной СБД, составляет 0.96–0.83.

Таким образом, проведенные исследования показали, что состав и степень микрофазового разделения в градиентах ВПС существенно отличаются на разной глубине образцов. Поэтому свойства градиентных ВПС определяются не только наличием собственного градиента состава, но и микрофазностью, лимитирующими их гетерогенность, различные типы морфологии и, следовательно, физические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.
2. Martin G.C., Enssani E., Shen M. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 5. P. 1465.
3. Akovali G., Biliyar K., Shen M. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 9. P. 2419.
4. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Росовицкий В.Ф., Горбач Л.А., Бабкина Н.В. // Механика композит. материалов. 1988. № 6. С. 1028.
5. Сергеева Л.М., Липатов Ю.С. // Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986.
6. Lipatov Yu.S., Karabanova L.V. // Advances in Interpenetrating Polymer Networks. Lancaster. Basel: Technomic Publ., 1994. V. 4. P. 191.
7. Анохин О.В., Файнерман А.Е. Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 122.
8. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 456.
9. Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 646.
10. Barry J. Bauer, Robert M. Briber // Advances in Interpenetrating Polymer Networks. Lancaster. Basel: Tehnomic Publ., 1994. V. 4.
11. Lipatov Yu.S., Shilov V.V., Bogdanovich V.A., Karabanova L.V., Sergeeva L.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. P. 43.
12. Lipatov Yu.S., Karabanova L.V., Sergeeva L.M. // Polymer International. 1994. V. 34. P. 7.
13. Lipatov Yu. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1990. V. 30. № 2. P. 209.
14. Fox T.G. // Bull. Am. Phys. Soc. 1956. V. 2. P. 123.

**Gradient Interpenetrating Polymers Networks Based
on a Silicon-Containing Polyurethane and the Copolymer
of Butyl Methacrylate with Triethylene Glycol Dimethacrylate**

L. V. Karabanova, L. M. Sergeeva, E. D. Lutsyk, and V. P. Kuznetsova

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe shosse 48, Kiev, 253160 Ukraine*

Abstract—Conventional and gradient interpenetrating polymer networks based on a silicon-containing polyurethane and the copolymer of butyl methacrylate with triethylene glycol dimethacrylate were studied by volumetric dilatometry. The temperature transitions, composition, and microphase separation in gradient IPNs were found to be significantly different at a different depth inside the sample. The properties of gradient networks are controlled by both the gradient composition and the microphase character. These features affect their morphology and, therefore, physical properties.