

УДК 541.64.536.7:539.2

ВЛИЯНИЕ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НА МИКРОФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИЭПОКСИЗОЦИАНУРАТА¹

© 1996 г. Л. М. Сергеева, Е. А. Слиниченко, А. А. Бровко,
А. М. Файнлейб, Н. С. Недашковская

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

Поступила в редакцию 28.04.95 г.

Методом динамической механической спектроскопии изучено влияние наполнителя ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) на фазовую структуру полиуретан-полиэпоксизоциануратных полувзаимопроникающих полимерных сеток. Показано, что избирательная адсорбция на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ одного из компонентов полимерной смеси углубляет процесс микрофазового разделения в сравнении с исходной полувзаимопроникающей полимерной сеткой. Однако степень сегрегации компонентов практически не зависит от концентрации наполнителя. Обработка наполнителя ПАВ понижает уровень микрофазового разделения компонентов в полимерных сетках.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что современные связующие для композиционных материалов – это композиции, состоящие как правило из нескольких полимерных компонентов. В зависимости от строения компонентов и их комбинации связующее может представлять собой либо смесь линейных полимеров, либо композицию, сформированную по принципу взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) [1, 2]. Введение в такие системы наполнителя оказывает значительное влияние на их фазовую структуру и свойства [3, 4]. Под влиянием наполнителя в композициях, состоящих из термодинамически совместимых полимеров, может наблюдаться разделение системы на фазы; для связующих на основе термодинамически несовместимых полимеров возможно как увеличение, так и уменьшение степени фазового разделения. Движущей силой этих процессов является адсорбция поверхностью наполнителя полимерных составляющих композиции.

Результаты исследований влияния наполнителя на совместимость компонентов в смесях линейных полимеров достаточно широко представлены в работах [5–10]. Для ВПС такие исследования только начаты [11, 12].

Настоящая статья посвящена изучению влияния на фазовую структуру связующего, сформированного по принципу ВПС, предыстории получения, объемной концентрации наполнителя, его поверхностной активности.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили полу-ВПС, составляющими которой были линейный компонент – термопластичный полиуретан (ТПУ) с $M = 4.0 \times 10^4$ на основе олигобутиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандизоцианата (15%-ный раствор в циклогексаноне), и сетчатый компонент на основе термообработанного 4,4'-дифенилметандизоцианата (концентрация NCO-групп 30%) и эпоксидного олигомера ЭД-20. Наполнитель – ферропорошок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марки ХЛ-кислый. В качестве ПАВ использовали калиевую соль диалкилполиэтиленгликолового эфира фосфорной кислоты (оксиfos Б). Композиции готовили следующим образом. Вначале смешивали изоцинатный и эпоксидный олигомеры и активно перемешивали в течение 1 мин, используя мешалку с высоким крутящим моментом. Затем в реакционную смесь добавляли раствор ТПУ. При подготовлении наполненных образцов вначале навеску $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ смешивали с циклогексаноном (при использовании ПАВ – с раствором ПАВ в циклогексаноне) и в течение 5 мин диспергировали в ультразвуковом диспергаторе "УЗДН-2Г" при частоте 22 кГц. Полученную суспензию смешивали с раствором полимера и олигомеров в циклогексаноне и получали композицию, которую также диспергировали в течение 5 мин. Объемную долю наполнителя в композиции изменяли от 0,5 до 17% (массовую долю – от 2 до 45%), содержание ПАВ в наполненных образцах составляло 2% от массы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отверждение проводили в термокамере при 393 К в течение 2 ч и еще 4 ч при 448 К. Образцы для исследований готовили в виде пленок поливом из 7%-ного раствора пленкооб-

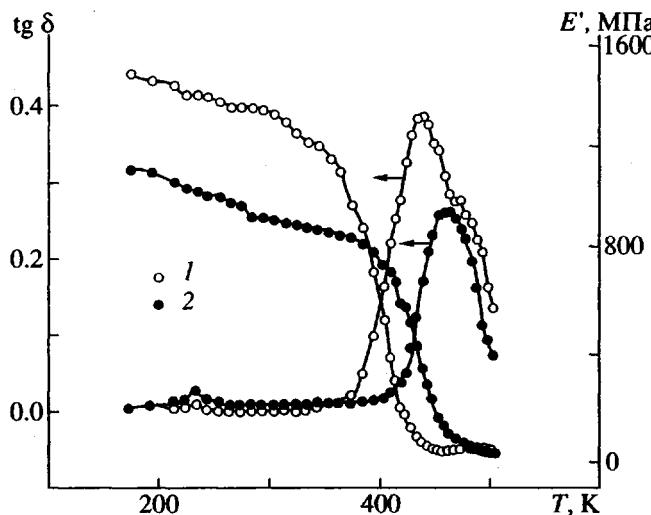


Рис. 1. Механические спектры сетчатого компонента, отверженного при 423 (1) и 448 К (2).

разующей композиции в циклогексаноне на фторопластовую подложку.

Исследования осуществляли с помощью метода динамической механической спектроскопии, используя релаксометр с автоматической регистрацией угла сдвига фаз [13]. Измерения проводили на частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц в температурном интервале 173–513 К. Значения E и E' рассчитывали по экспериментально полученным комплексному модулю и $\operatorname{tg} \delta$. Из графиков температурных зависимостей вязкоупругих функций находили значения температуры стеклования T_c .

ТГА осуществляли на дериватографе "Паулек-Паулек-Эрде" в интервале 273–773 К на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин; использовали навески 0.2 г.

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в изооктане.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, проведенные ранее с помощью ИК-спектроскопии, показали, что в процессе формирования изучаемых полу-ВПС на стадиях отверждения, соответствующих различным температурам, протекают следующие химические реакции [14]: I – реакция изоцианатных групп изоцианата с гидроксильными группами эпоксидного олигомера; II – взаимодействие уретановых групп с изоцианатными с образованием аллофантиновых фрагментов; III – реакция эпоксидных циклов ЭД-20 с изоцианатными группами с образованием оксазолидоновых фрагментов; IV – тримеризация изоцианатных групп с образованием изоциануратных циклов. Согласно [15], если

реакция типа I может протекать при комнатной температуре, то реакции типа II, III и IV – при более высоких температурах.

Возможность взаимодействия ТПУ и сетчатого компонента (образование аллофантинов) казалось бы, приводит к формированию привитых полу-ВПС. Однако аллофантины являются нестабильными и легко диссоциируют при температурах, при которых проводится формирование полу-ВПС, поэтому вероятность прививки невелика.

На рис. 1 приведены механические спектры сетчатого компонента, отверждение которого осуществляли при температурах отверждения $T_{\text{отв}} = 423$ и 448 К. Видно, что сетчатый компонент имеет одну T_c (на спектрах наблюдается один пик механических потерь), которая при повышении $T_{\text{отв}}$ также повышается. Но на механических спектрах сетки, которая формируется при 423 К, можно выделить дополнительный высокотемпературный переход в виде плеча. Это дает основание предположить, что при 423 К образуется двухфазная структура. Вероятно, при такой температуре отверждения формирование сетки уже проходит частично с образованием оксазолидоновых пятичлененных циклов, и в системе формируются крупные пространственные образования. Однако концентрация последних в сетке невелика из-за невысокой $T_{\text{отв}}$. С ее повышением до 448 К образование оксазолидоновых циклов реализуется в полной мере. При этой температуре также протекает, как отмечено выше, реакция тримеризации и диссоциация аллофантинов. В результате система отверждается полностью. При этом интенсивность наблюдавшегося нами пика понижается, и он, смешаясь в область высоких температур, практически совпадает с наблюдаемым на предыдущем спектре плечом. На доотверждение системы указывает и то, что ниже T_c динамический модуль упругости с повышением $T_{\text{отв}}$ понижается, что связано с одновременным повышением плотности сшивки и уменьшением уровня межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, при $T_{\text{отв}} = 423$ К сетка остается недоотверженной и полностью отверждается при 448 К, что согласуется с данными ИК-спектроскопии [14].

На рис. 2 приведены температурные зависимости вязкоупругих функций полу-ВПС, отверженных при разных температурах. Видно, что увеличение $T_{\text{отв}}$ практически не сказывается на значениях E полу-ВПС в области температур ниже T_c . Однако в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое при повышении $T_{\text{отв}}$ с 393 до 423 К значения E существенно различаются. Повышение $T_{\text{отв}}$ до 423 К приводит к повышению T_c на 45 К. Смещение T_c в область более высоких температур сопровождается уменьшением интенсивности релаксационного

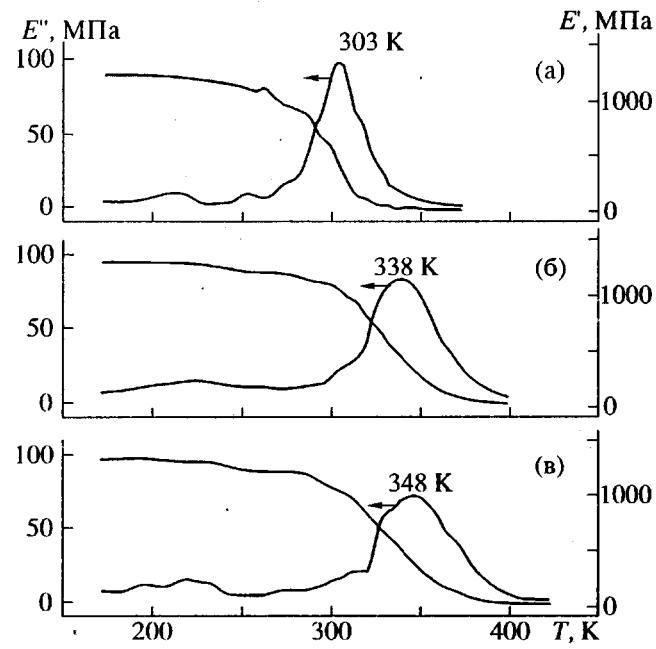


Рис. 2. Механические спектры полу-ВПС, отверженных при 393 (а), 423 (б) и 448 К (в).

перехода и расширением температурной области, в которой он наблюдается. Для сетчатых полимеров такие эффекты как правило связывают с увеличением плотности сшивки [4]. Увеличение $T_{\text{отв}}$ от 423 до 448 К лишь на 10 К смещает T_c в область более высоких температур. Форма пика релаксационного перехода при этом остается неизменной, т.е. можно утверждать, что повышение $T_{\text{отв}}$ до 448 К практически не влияет на вязкоупругие характеристики полу-ВПС и степень отверждения ее сетчатого компонента. По-видимому, в присутствии ТПУ отверждение сетчатого компонента достигается при более низких температурах. С повышением $T_{\text{отв}}$ на механических спектрах (рис. 2) в области 288–328 К все более четко проявляется небольшое плечо. Его появление, очевидно, связано с микрофазовым разделением в полу-ВПС, степень которого при повышении $T_{\text{отв}}$ и доотверждении сетчатого компонента возрастает. При этом эластичную (низкотемпературную) фазу могут образовывать гибкие олигоэфирные блоки полиуретана.

Следует отметить, что на фазовую структуру полу-ВПС будут также влиять и чисто кинетиче-

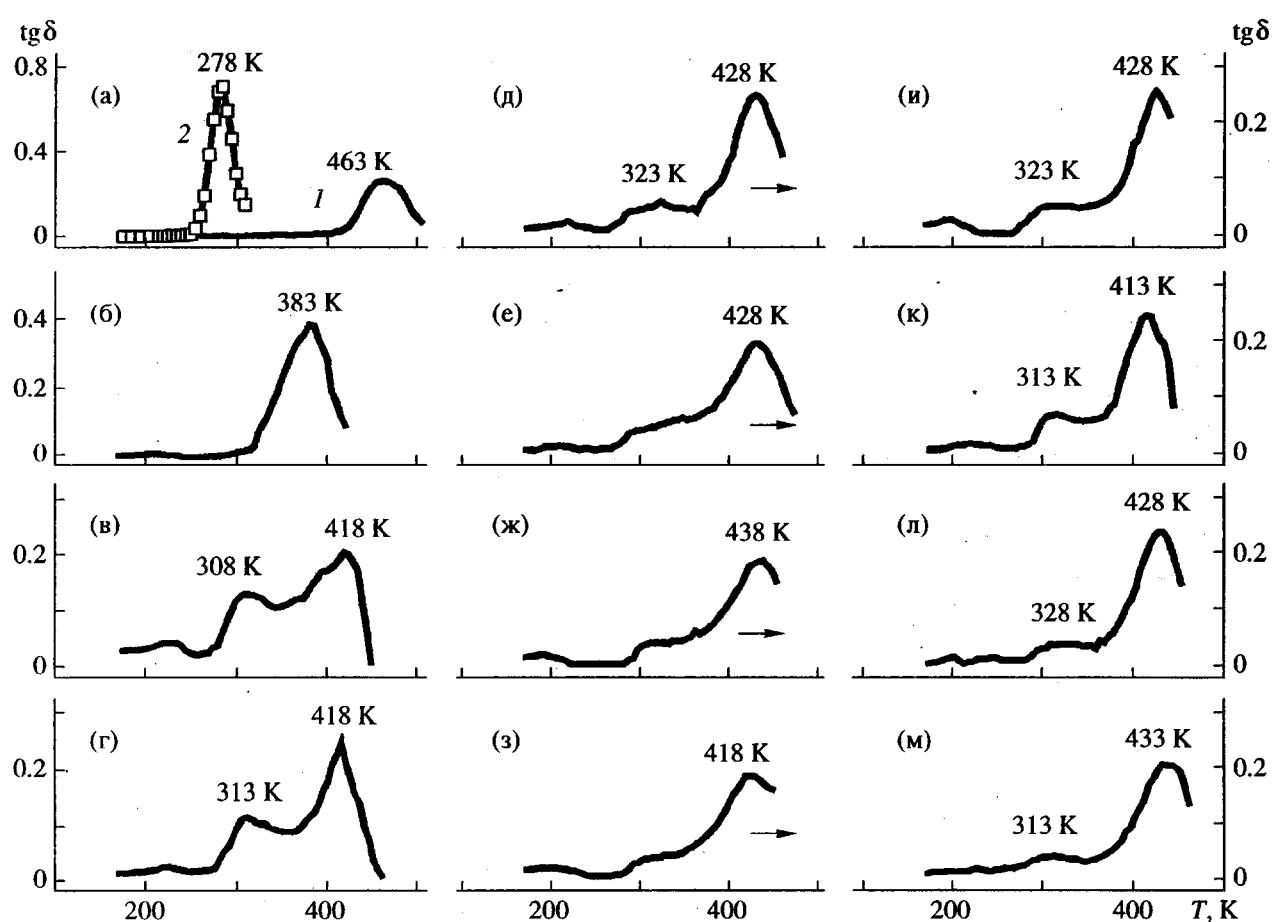


Рис. 3. Механические спектры сетчатого компонента (1), ТПУ (2) (а), а также наполненных полу-ВПС (б–м). Объемная доля γ -Fe₂O₃ 0 (б), 0.5 (в), 0.8 (г), 1.3 (д), 2.5 (е), 5.0 (ж), 7.1 (з), 9.5 (и), 11.4 (к), 13.4 (л), 17.0% (м).

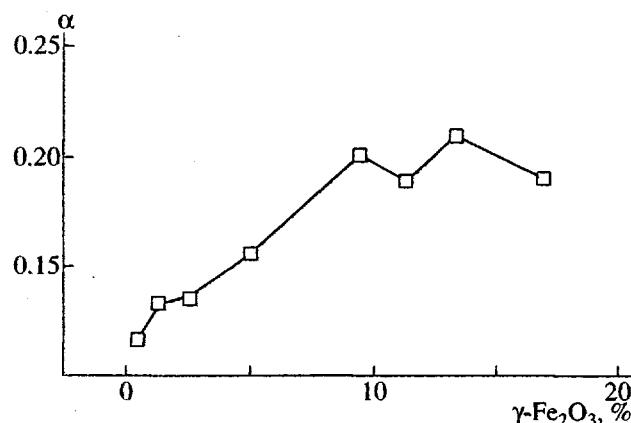


Рис. 4. Зависимость коэффициента сегрегации α от концентрации $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

ские факторы, например, увеличение вязкости, затрудняя микрофазовое разделение.

На рис. 3 приведены механические спектры ТПУ, сетчатого компонента и полу-ВПС без наполнителя, содержащие от 0.5 до 17.0 об. % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как видно, введение в полу-ВПС ферропорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в количестве 0.5–0.8 об. % вызывает появление на механических спектрах двух

четко выраженных пиков, соответствующих исходным компонентам полу-ВПС. Повышение концентрации наполнителя принципиальных изменений в характере спектров не вызывает: наблюдается только изменение положения и интенсивности пиков. На качественном уровне появление на механических спектрах двух пиков свидетельствует об углублении процесса разделения фаз в наполненной полу-ВПС по сравнению с исходной.

Для количественной оценки степени микрофазового разделения рассчитан коэффициент сегрегации α [16], величина которого колеблется в пределах 0.1–0.2, т.е. степень микрофазового разделения компонентов в исследуемых наполненных полу-ВПС практически не зависит от концентрации наполнителя (рис. 4).

При объяснении полученных результатов следует учитывать конкуренцию двух основных процессов, протекающих при формировании полу-ВПС: адсорбции компонентов или преимущественной адсорбции одного из них на наполнителе, способствующей микрофазовому разделению [17, 18], и отверждения композиции, затрудняющего процесс микрофазового разделения. Вероятно, в рассматриваемом случае адсорбция и, воз-

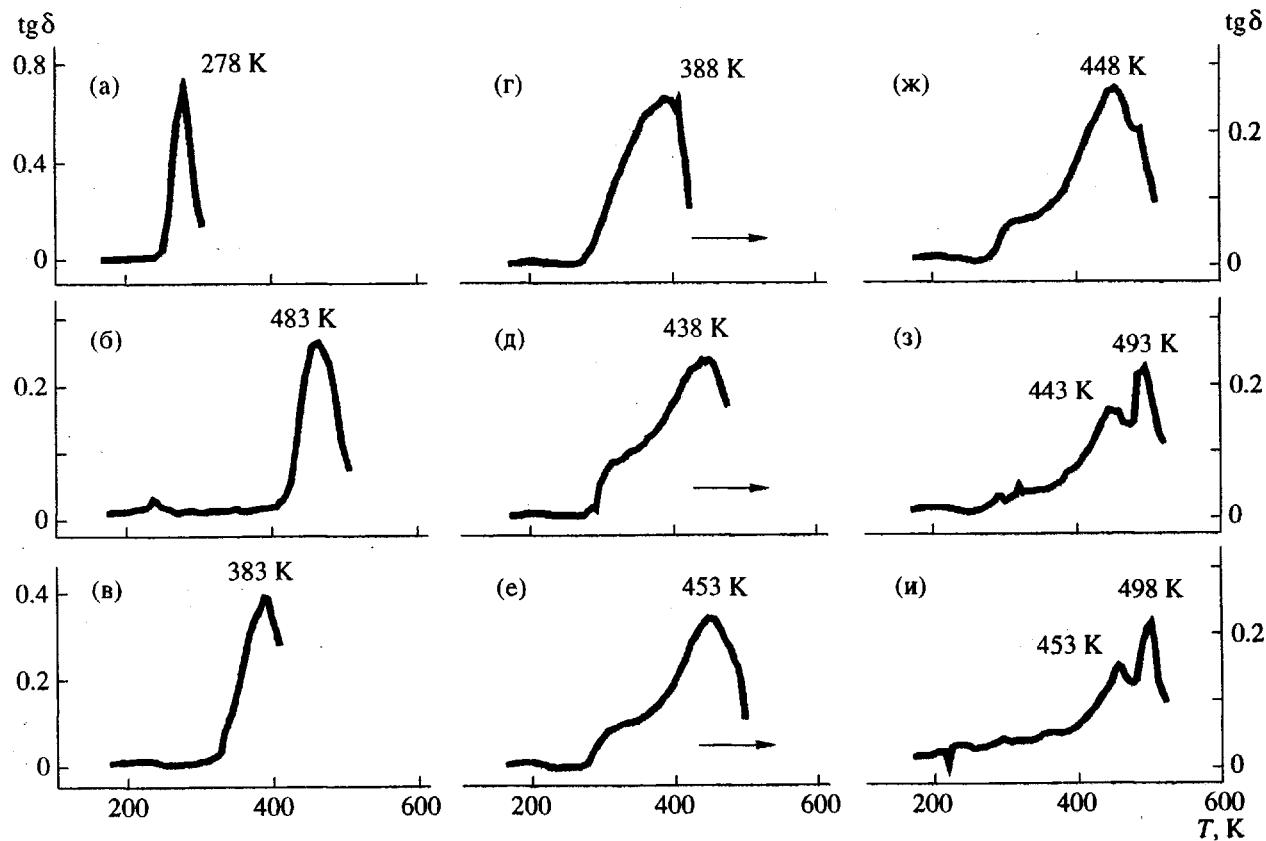


Рис. 5. Механические спектры ТПУ (а), сетчатого компонента (б), полу-ВПС, наполненных $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предварительно обработанной ПАВ (в–и). Объемная доля наполнителя 0 (в), 0.8 (г), 1.3 (д), 2.5 (е), 7.1 (ж), 11.4 (з), 17.0 % (и).

можно, хемосорбция некоторых компонентов начинаются еще на стадии смешения компонентов с наполнителем и идет достаточно быстро. Иными словами, отверждение протекает в присутствии наполнителя, покрытого адсорбированным слоем преимущественно адсорбирующегося компонента. Все это способствует углублению микрофазового разделения в присутствии наполнителя.

Анализ механических спектров, представленных на рис. 3, позволяет сделать вывод о преимущественной адсорбции ТПУ на наполнителе, так как введение 0.5 об. % γ -Fe₂O₃ в полу-ВПС приводит к появлению четкого пика, соответствующего T_c ТПУ, в то время как в ненаполненной полу-ВПС на единственном пике имеется только небольшое плечо, соответствующее T_c ТПУ. Кроме того, T_c ТПУ в наполненной полу-ВПС имеет тенденцию к повышению (рис. 3), что обусловлено уменьшением молекулярной подвижности в адсорбционных и граничных слоях полимера.

Рассмотрим влияние изменения поверхностной активности наполнителя на вязкоупругие свойства и фазовую структуру композиций. На рис. 5 и 6 представлены механические спектры полу-ВПС, наполненных γ -Fe₂O₃, предварительно обработанным раствором ПАВ. Сравнивая данные спектры с приведенными на рис. 3, можно утверждать, что полу-ВПС, наполненные обработанным ПАВ γ -Fe₂O₃, характеризуются меньшим уровнем микрофазового разделения. Об этом можно судить по характеру наблюдаемых спектров. Так, при объемной доле наполнителя 0.8% имеется единственный пик, положение которого на температурной шкале относительно положения пика, соответствующего исходной полу-ВПС, практически не изменяется, а низкотемпературный релаксационный переход (в виде плеча или пика) не наблюдается. Повышение объемной доли наполнителя до 1.3% и более приводит к тому, что на исследуемой зависимости наряду с основным α -релаксационным переходом, положение которого смещается на 55 К в область более высоких температур, появляется низкотемпературный релаксационный переход (четко выраженное плечо в области 283–353 К). Этот переход наблюдается на зависимости $\text{tg } \delta - T$ для исходной полу-ВПС (рис. 2), но в случае наполненной композиции он больше по интенсивности и несколько смещен в область более высоких температур. Дальнейшее увеличение доли наполнителя практически не влияет на положение низкотемпературного релаксационного перехода, но его интенсивность резко падает. Для композиции с объемной долей γ -Fe₂O₃ 17%, низкотемпературный релаксационный переход выражен крайне слабо. В то же время высокотемпературный релаксационный переход смещается в область более высоких температур.

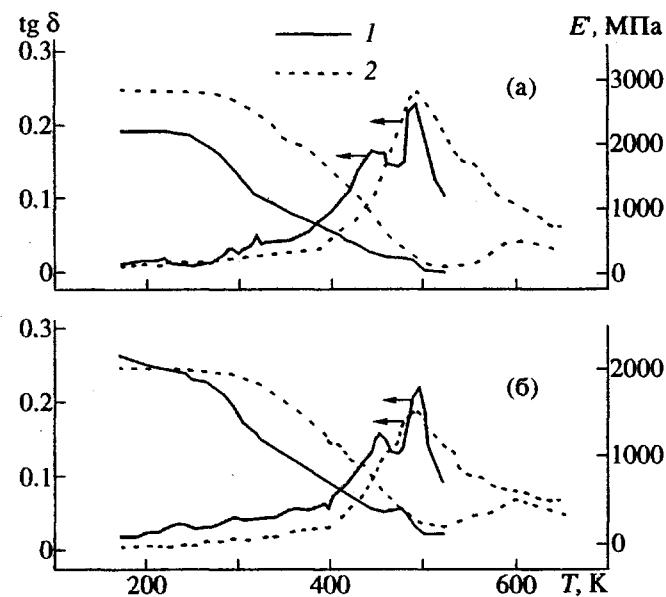


Рис. 6. Механические спектры полу-ВПС, наполненных γ -Fe₂O₃ с содержанием наполнителя 11.4 (а) и 17.0 % (б). 1 – композиции сформированы по обычной схеме, 2 – термообработаны при 473 К.

Таким образом, уменьшение степени микрофазового разделения в полу-ВПС, наполненных обработанным ПАВ наполнителем, обусловлено, вероятно, во-первых, понижением поверхностной энергии наполнителя и уменьшением или даже предотвращением избирательной адсорбции компонентов. Во-вторых, возможно катализитическое действие солевого фрагмента ПАВ на процесс отверждения полу-ВПС, что может чисто кинетически тормозить микрофазовое разделение.

Из рис. 5 видно также, что на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ для полу-ВПС с объемной долей γ -Fe₂O₃ 2.5 и 7.1% на нисходящей ветви высокотемпературного пика появляется плечо в интервале 473–493 К, которое для полу-ВПС с объемной долей γ -Fe₂O₃ 11.4 и 17.0% превращается в пик, расположенный в области 473–513 К (для полу-ВПС без ПАВ этого не наблюдалось). На основании представленных на рис. 5 и 6 температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ и E было сделано предположение о недоотверждении сетчатого компонента в полу-ВПС с высоким содержанием наполнителя, на что указывает увеличение E при повышении температуры эксперимента выше 473 К. Однако дополнительные исследования показали, что это не так. На рис. 6 представлены механические спектры полу-ВПС с объемной долей γ -Fe₂O₃, равной 11.4 и 17.0%, отверждение которых проводили по обычной схеме, и полу-ВПС, которые после этого выдерживали еще в течение

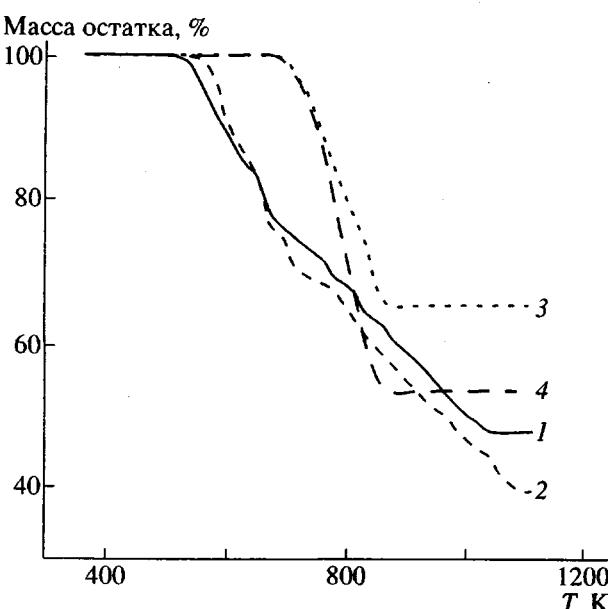


Рис. 7. Кривые ТГА наполненных полу-ВПС, сформированных по обычной схеме (1, 2) и термообработанных (3, 4). Концентрация $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 11.4 (1, 3) и 17.0 % (2, 4).

5 ч при 473 К. Как видно, после термообработки образцов увеличение E также имеет место, но начинается при более высоких температурах и более четко выражено. Сопоставляя представленные на рис. 6 спектры с данными ТГА (рис. 7), можно заметить, что для всех образцов температура, при которой начинается увеличение E совпадает с температурой начала деструкции, сопровождающейся потерей массы образца.

Таким образом, в полу-ВПС, наполненных предварительно обработанным ПАВ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в процессе исследования при температурах выше T_c и $T_{\text{отв}}$ протекают процессы термодеструкции, сопровождающиеся потерей массы, и которые, очевидно, вызывают изменение микрофазовой структуры в полу-ВПС. Очевидным является и тот факт, что наблюдаемые нами эффекты связаны с присутствием в системе ПАВ.

- ### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
- Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
 - Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и другие аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.
 - Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
 - Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
 - Шифрин В.В., Липатов Ю.С., Несторов А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 369.
 - Шифрин В.В., Липатов Ю.С., Василенко О.И. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 1. С. 56.
 - Липатов Ю.С., Шифрин В.В., Гудова Э.Г., Василенко О.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1464.
 - Липатов Ю.С., Шифрин В.В., Василенко О.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1400.
 - Липатов Ю.С., Шифрин В.В., Василенко О.И. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 5. № 3. С. 306.
 - Шифрин В.В., Липатов Ю.С., Бабич В.Ф., Василенко О.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 972.
 - Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Роговицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 3. С. 635.
 - Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Роговицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 649.
 - Роговицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Сб. тр. "Физические методы исследования полимеров". Киев: Наукова думка, 1981. С. 85.
 - Семенович Г.М., Файнлейб А.М., Сергеева Л.М., Шанталий Т.А. Неопубликованные результаты.
 - Саундерс Д.Х., Фриши К.К. Химия полиуретанов // Пер. с англ. под ред. Энтилиса С.Г. М.: Химия, 1968.
 - Роговицкий В.Ф., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 910.
 - Липатов Ю.С. // Механика композитных материалов. 1983. № 5. С. 771.
 - Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 331. № 3. С. 673.
 - Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиции. М.: Химия, 1979.

Effect of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on the Microphase Separation in Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Poly(epoxy isocyanurate)

L. M. Sergeeva, E. A. Slinchenko, A. A. Brovko, A. M. Fainleib, and N. S. Nedashkovskaya

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Ukraine
Khar'kovskoe Shosse 48, Kiev, 251360 Ukraine

Abstract—The effect of filler ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) on the phase composition of polyurethane-poly(epoxy isocyanurate) semi-interpenetrating polymer networks was studied by method of dynamic mechanical spectroscopy. It was shown that selective adsorption of one component of the polymer blend on the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface increased the microphase separation as compared to that in the initial semi-interpenetrating polymer network. However, the degree of component separation is virtually independent of the filler concentration. Additional treatment of the filler with a surfactant decreases the level of microphase separation in the polymer networks.