

УДК 541(127+64)

# ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ПЛОТНОСТЬ СШИВКИ В ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТКАХ<sup>1</sup>

© 1996 г. Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева

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

Поступила в редакцию 10.05.95 г.

Изучено влияние кинетики формирования на эффективную плотность сшивки в полузаимопроникающих сетках на основе сетчатого полиуретана, содержащего полиэфир с различной молекулярной массой, и полибутилметакрилата. Изменение молекулярной массы полиэфира отражается на скорости образования полибутилметакрилата. Кинетические условия являются основным фактором, определяющим густоту сетки образующихся полузаимопроникающих сеток; при этом эффективная плотность сшивки последних ниже, чем в исходных полиуретановых сетках.

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое число исследований структуры и свойств взаимопроникающих сеток (ВПС), вопросы, связанные с густотой сеток изучены мало и со времени первых работ [1, 2], посвященных данной проблеме, практически больше не было публикаций на эту тему. В работе [3] рассматривалось влияние наполнителей на густоту сеток и было показано, что наполненные ВПС обладают меньшей густотой по сравнению с ненаполненными вследствие того, что наполнитель способствует образованию дефектной сетчатой структуры с меньшим числом химических сшивок. Однако по сравнению с обычными сетчатыми полимерами в ВПС должен быть очень большой вклад зацеплений благодаря самому принципу образования сеток. Эффективная плотность ВПС  $v_{\text{эфф}}$  складывается из двух частей

$$v_{\text{эфф}} = v_x + v_z,$$

где  $v_x$  в принципе задается стехиометрией, а  $v_z$  – условиями формирования ВПС и микрофазовым разделением (МФР) при сшивании [4]. Поэтому идеальная  $v_{\text{эфф}}$  в ВПС должна всегда быть выше  $v_x$  из-за вклада  $v_z$ . Хотя здесь упоминается “идеальная” сетка, тем не менее изученные нами [5] эффекты взаимного влияния компонентов на их сшивание могут вызвать отклонения  $v_x$  от аддитивности. Если же эффективная плотность ниже аддитивной, то это указывает на очень дефектную структуру (возможный вклад зацеплений не компенсирует уменьшения густоты сетки вследствие изменения условий сшивания). Действительно,  $v_{\text{эфф}}$  зависит от кинетики реакции. Сущность этого эффекта описана в работе [6] и связана с влиянием кинетики на МФР. При быстром

образовании сеток МФР не успевает произойти, и в этом случае вклад зацеплений должен быть наибольшим. Наоборот, при низких скоростях сшивания МФР практически заканчивается до точки гелеобразования, и роль зацеплений должна быть минимальной.

Однако до настоящего времени роль различных вкладов в эффективную плотность сетки не была изучена. В настоящей работе впервые сделана попытка установить связь плотности сетки полу-ВПС с кинетикой ее образования. Полу-ВПС была выбрана для того, чтобы рассматривать только одну реакцию сшивания в системе, так как одновременное установление взаимного влияния составляющих сеток на их плотность сшивки не представляется экспериментально возможным потому, что существующие методы не позволяют различить химически различные узлы сшивки количественно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ на основе полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) различной ММ (500, 1000, 1500, 2000) и аддукта (продукт взаимодействия триметилолпропана с толуилендиизоцианатом в соотношении 3 : 1). В реакционную смесь вводили бутилметакрилат с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации – 2,2-азо-бис-бутиронитрилом. Концентрация инициатора составляла 0.03 моль/л. Концентрация катализатора дигидрохинона для реакции уретанообразования во всех опытах постоянна и равна 0.14 ммоль/л. Изучение кинетики образования ПУ, полибутилметакрилата (ПБМА) и полу-ВПС проводили при 60°C на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. Кинетические кривые образования ПУ и ПБМА в полу-ВПС

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант UGY 000).

при соотношении ПУ : ПБМА = 75 : 25 мас. % были получены по методике [7].

Эффективную плотность сшивки исходных полиуретановых сеток и полу-ВПС определяли по методу набухания Флори-Ренера [8].

Используемое уравнение Флори-Ренера основано на измерении величины набухания сетки и было выведено для бинарной системы полимер-растворитель. Однако можно полагать, что если оценить независимым способом средний параметр взаимодействия растворителя с сеткой, то уравнение Флори-Ренера может быть использовано для относительной оценки плотности этих сеток. Фактически такое усреднение всегда имеется в виду даже для бинарной системы, если полимерная цепь состоит из разных звеньев и блоков. Уравнение Флори-Ренера имеет множество модификаций; нами выбрано удобное в экспериментальном отношении уравнение следующего вида [9, 10]:

$$-[ \ln(1 - V_2) + V_2 + \psi V_2^2 ] = V_1 \left( \frac{V_e}{V} \right) \left( V_2^{1/3} - \frac{2}{3} V_2 \right) \quad (1)$$

$$\frac{V_e}{V} = \frac{\rho}{M_e},$$

где  $V_2$  – объемная доля полимера в набухшем геле;  $\psi$  – константа Флори-Хаггинса (безразмерный параметр, характеризующий взаимодействие полимера с растворителем);  $V_1$  – мольный объем растворителя;  $\rho$  – плотности полимера. Величина  $\psi$  вычисляется по формуле [10]

$$\psi = \frac{\frac{dV_2}{dT} \left( \frac{2}{3} - \frac{1}{1 - V_2} \right) - \frac{\ln(1 - V_2)}{3V_2}}{V_2 \left( \frac{V_2}{T} - \frac{5}{3} \frac{dV_2}{dT} \right)}$$

Величина  $V_2$  определяется при трех–четырех температурах и затем строится график зависимости  $V_2$  от  $T$  (в градусах Кельвина), где по наклону полученной прямой определяется  $\psi$ .

Объемная доля полимера в набухшем геле равна  $V_2 = \frac{1}{1+Q}$ , где  $Q$  – равновесная степень набухания (так называемый максимум набухания), которая характеризует предельное увеличение объема полимера при ограниченном набухании и выражается обычно в объемных единицах

$$Q = \frac{P \rho_0}{P_0 \rho}$$

Здесь  $\rho$  – плотность растворителя при 20°C;  $P$  – вес растворителя, поглощенного образцом;  $P_0$  – первичный вес сухого образца;  $\rho_0$  – плотность сухого образца. Для определения  $Q$  выбирали образцы весом до 0.5 мг, в качестве растворителя

использовали толуол. Эту процедуру выполняли отдельно для исходных сеток и полу-ВПС. За время проведения эксперимента по набуханию, вымывание линейного ПБМА, как показали соответствующие оценки, не происходило.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе набухания в полу-ВПС исходили из следующей простой модели. Система представляет собой сшитый трехмерный каркас, в котором линейный полимер распределен в межузловых пространствах (идеальное взаимопроникновение по всему объему). В идеальной ВПС способность к набуханию сетчатой структуры ограничена (механизм набухания – раздвижение и растяжение межузловых цепей). Наличие набухающего линейного компонента не может ни увеличить, ни уменьшить набухания сетки.

В случае микрофазового разделения эффективная величина набухания складывается из набухания микрофазовых областей, обогащенных сеткой и обогащенных линейным полимером (которые должны представлять собой более редкую сетчатую структуру, содержащую избыток линейного компонента, или очень дефектную сетку). Поскольку эти эффекты разделить невозможно, в дальнейшем будем рассматривать только брутто-эффект набухания.

Для выявления кинетических закономерностей образования полу-ВПС, различающихся по ММ между узлами сшивки  $M_c$ , предварительно была изучена кинетика формирования индивидуальных ПУ сеток на основе ПОПГ различной ММ. Из рис. 1 и 2 видно, что с увеличением ММ полизифирной составляющей скорость формирования сетчатой структуры уменьшается. Как показано в работах [11, 12], изменение концентрации изоцианатных групп вследствие варьирования ММ макродиизоцианата приводит к некоторому изменению константы скорости реакции. В нашем случае с изменением молекулярной массы ПОПГ изменяется концентрация групп OH, участвующих в реакции уретанообразования, что и отражается на кинетике образования ПУ. Также показано, что наибольшей активностью обладают гликоли с такой длиной цепи, когда группы OH преимущественно образуют внутримолекулярные водородные связи. Разные типы ассоциации групп OH в ПОПГ в значительной мере зависит от его ММ. Значения эффективных констант скоростей реакции гидроксил-содержащих реагентов с дизоцианатами определяются соотношением концентрации OH-групп, участвующих в ассоциации разных типов [13, 14].

Рассмотрим теперь кинетику формирования ПУ- и ПБМА-составляющих в полу-ВПС. Как видно (рис. 3, кривые 5–8), с увеличением ММ по-

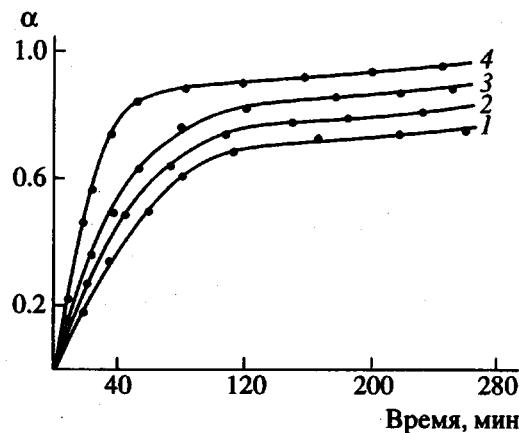


Рис. 1. Кинетические кривые образования ПУ-сеток различающихся по  $M_c$ . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

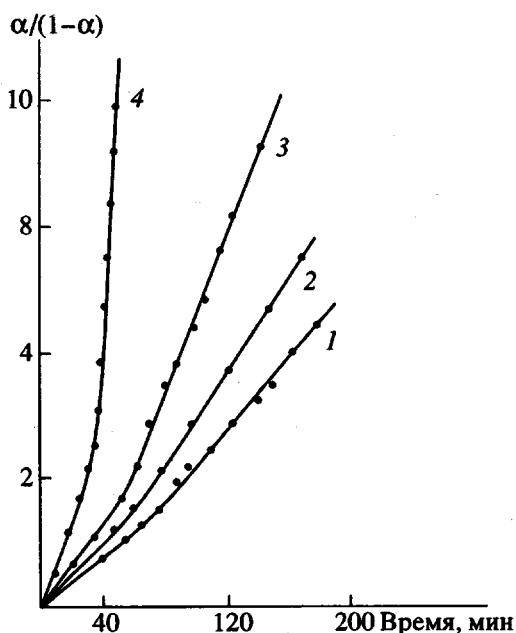


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых процесса уретанообразования сетчатых структур, отличающихся  $M_c$ . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

лиэфира скорость образования ПУ падает, что отражается на скорости образования ПБМА. При постоянной концентрации инициатора и соотношении компонентов (ПУ: ПБМА) изменяется скорость образования ПБМА в зависимости от скорости образования ПУ-компонента, которая обусловлена ММ полиэфирной составляющей. Рассчитанная приведенная скорость образования ПБМА  $W_{\text{пр}}$  (рис. 4, кривые 5'-8') уменьшается с увеличением ММ полиэфирного компонента. При этом степень превращения в момент начала автоускорения также уменьшается, а индукционный период автоускорения увеличивается. Это

связано с тем, что при большей скорости образования ПУ (ПОПГ 500) быстрее возрастает вязкость реакционной среды. Поскольку константа обрыва цепи при радикальной полимеризации зависит от вязкости системы [15], изменение ММ отражается на скорости образования ПБМА ( $V_p =$

$$= K_p[M] \frac{\sqrt{V_{\text{ин}}}}{\sqrt{K_0}}) [15]$$

и соответственно на индукционном периоде автоускорения. ММ отрезков цепей между узлами и эффективная плотность сшивки  $\left(\frac{V_e}{V}\right)_s$  для исходных ПУ сеток и полу-ВПС были рассчитаны по уравнению (1). Результаты сведены в таблицу.

Проанализируем полученные результаты. Для ПУ на основе ПОПГ 500 и ПОПГ 1000 экспериментальные значения  $M_c$  оказались ниже теоретических, а для ПУ на основе ПОПГ 1500 и ПОПГ 2000 экспериментальное значение  $M_c$  выше теоретического, а плотность сшивки  $\left(\frac{V_e}{V}\right)_s$

же теоретического значения. Наблюдаемые закономерности совпадают с литературными данными для ПУ на основе ПОПГ различной ММ [12]. Увеличение плотности сшивки для ПУ на ПОПГ 500 и ПОПГ 1000 можно объяснить образованием физических связей с помощью полярных групп, что дает дополнительный вклад в плотность сетки. Скорость взаимодействия ОН-групп ПОПГ 500 в 3 раза выше скорости взаимодействия ОН-групп ПОПГ 2000, поэтому все ОН-группы в ПОПГ 500 участвуют в формировании сетчатой структуры с NCO-группами аддукта. В случае ПОПГ 2000, возможно, из-за низкой реакционной способности, не все ОН-группы макромолекул взаимодействуют с NCO-группами аддукта, а частично остаются со свободными концевыми ОН-группами. Это, вероятно, и приводит к формированию более дефектной структуры сетки ПУ. Все факторы вызывают снижение эффективной плотности сшивки для ПУ, образованных с ПОПГ 1500 и ПОПГ 2000.

Равновесная степень набухания  $Q$ , как и следовало ожидать, увеличивается в ряду ПУ при росте молекулярной массы ПОПГ от 500 до 2000. При переходе к полу-ВПС равновесная степень набухания сохраняет ту же закономерность, причем для полу-ВПС с ПОПГ 500 наблюдается возрастание в 4 раза относительно чистого ПУ, а для полу-ВПС с ПОПГ 2000 только в 1.4 раза, по отношению к чистому ПУ, полученному из того же полиэфира. Следовательно, при одновременном процессе образования ПУ и ПБМА формируется более дефектная структура сетки при использовании ПОПГ 500 по сравнению с ПОПГ 2000 по отношению к исходным ПУ. Вероятно, это связа-

Экспериментальные  $M_s$  и теоретические  $M_t$  значения средней ММ отрезка цепи между узлами эффективной плотности сшивки исследованных ПУ и полу-ВПС на их основе

Образец, №	Состав	Молекулярная масса ПЭ	$Q$	$M_s$	$\left(\frac{V_e}{V}\right)_s \times 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$M_t$	$\left(\frac{V_e}{V}\right)_t \times 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$\Psi$
1	ПУ	2000	3.08	3600	3.00	2380	4.54	0.33
2	»	1500	2.30	2740	3.95	1880	5.77	0.35
3	»	1000	1.04	1200	9.20	1380	8.08	0.57
4	»	500	0.40	450	25.70	880	13.20	0.83
5	Полу-ВПС	2000	4.30	4900	2.10	—	—	0.27
6	»	1500	3.50	3800	2.73	—	—	0.29
7	»	1000	2.73	3050	3.53	—	—	0.37
8	»	500	1.64	1840	5.80	—	—	0.43

Примечание. Теоретические значения  $M_t$  и  $\left(\frac{V_e}{V}\right)_t$  для полу-ВПС предполагаются такими же, как и для исходных ПУ сеток.

но с тем, что скорость образования ПБМА в полу-ВПС с ПОПГ 500 на порядок выше, чем для ПБМА в полу-ВПС с ПОПГ 2000. Формирование сетчатой структуры ПУ, полученного из ПОПГ 500, происходит не в жидкой среде, как в случае полу-ВПС с ПОПГ 2000, а в среде с более высокой вязкостью при высоких сопоставимых скоростях двух реакций, что препятствует образованию регулярной структуры ПУ, приближающейся к исходному ПУ. Поэтому наблюдается уменьшение эффективной плотности сшивки  $\left(\frac{V_e}{V}\right)_s$  в полу-ВПС по сравнению с исходной сеткой, а  $M_c$  соответственно увеличивается.

Таким образом, формирование полу-ВПС при использовании ПОПГ с меньшей ММ происходит быстрее и в условиях, препятствующих фазовому разделению. В этих условиях вклад зацеплений  $V_{\text{зф}}$  должен быть более заметным. Однако, если сравнить отношения  $M_c$  ВПС и ПУ, можно увидеть, что чем меньше молекулярная масса ПОПГ, тем больше это отношение, т.е. густота сетки тем меньше, чем ниже ММ.

Исходя из изложенных выше модельных представлений о набухании, можно было бы ожидать противоположного эффекта. Отсюда с неизбежностью следует, что основным эффектом, определяющим набухание полу-ВПС, являются такие

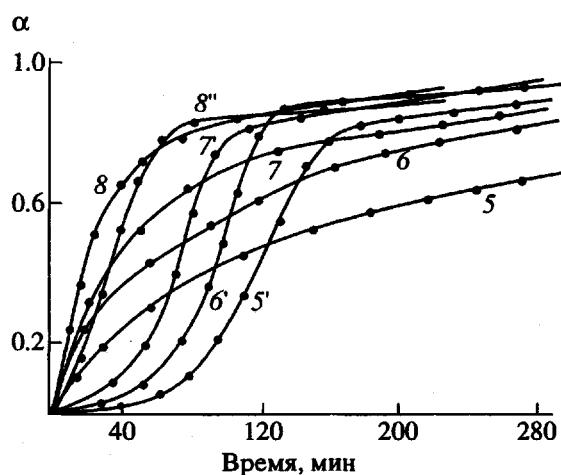


Рис. 3. Кинетические кривые образования ПУ (5-8) и ПБМА (5'-8') в полу-ВПС состава ПУ: ПБМА = 75 : 25 мас. % с различной  $M_c$ . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

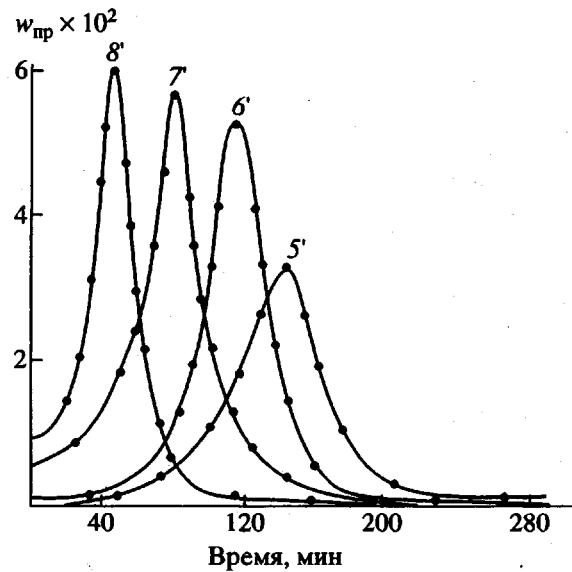


Рис. 4. Зависимость от времени приведенной скорости  $w_{\text{пр}}$  полимеризации бутилметакрилата в составе полу-ВПС состава 75 : 25 мас. %.

изменения кинетических параметров реакции, которые приводят к образованию очень дефектных сетчатых структур. Можно также допустить, что эффект взаимопроникновения должен быть выражен тем слабее, чем сильнее МФР, также связанное с кинетикой реакции. В фазоразделенной системе реакция идет в каждой фазе и на границе между ними. Вместе с тем, известно, что влияние границы раздела на формирование сетки ведет к повышению ее дефектности.

Таким образом, мы приходим к заключению, что основным фактором, определяющим густоту сетки в полу-ВПС, являются не зацепления составляющих сеток или компонентов, накладывающихся на сетку химических связей, а кинетические условия реакций, уменьшающие густоту химической сетки, в том числе вследствие влияния границ раздела на формирование дефектной структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klempner D., Frisch H.L., Frisch K.C.* // *J. Elastoplast.* 1971. V. 3. P. 2.
2. *Klempner D., Frisch H.L., Frisch K.C.* // *J. Polym. Sci. A-2.* 1970. V. 8. № 4. P. 921.
3. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Можжухина Л.В., Анухтина Н.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16. № 10. С. 2290.
4. *Dussek K.* // *Каучук и резина.* 1984. № 12. С. 33.
5. *Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В.* // *Докл. АН Украины. Б.* 1988. № 5. С. 52.
6. *Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 7. С. 1493.
7. *Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф.* // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 307. № 4. С. 883.
8. *Flory P.* *Principles of Polymer Chemistry.* New York: Cornell Univ. Press, 1953.
9. *Treloar L.* *The Physics of Rubber Elasticity.* Oxford: Univ. Press, 1949.
10. *Conway B.E., Tong S.C.* // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 66. № 9. P. 113.
11. *Oberth A., Brunner* // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 2. P. 845.
12. *Липатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
13. *Комратова В.В., Григорьева В.А., Батурин С.М., Энтелис С.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 1975. Т. 17. № 3. С. 633.
14. *Ольховиков О.А., Голубев В.М., Гладковский Г.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1973. Т. 15. № 11. С. 2512.
15. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.

### Interplay Between the Kinetics of Network Formation and Effective Cross-Linking Density in Semi-Interpenetrating Networks

Yu. S. Lipatov and T. T. Alekseeva

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

**Abstract**—The effect of curing kinetics on the effective cross-linking density in semi-IPNs based on cross-linked polyurethane, in which the molecular mass of the polyether fragment was varied, and poly(butyl methacrylate) was studied. The molecular mass of the polyether fragment affects the rate of formation of poly(butyl methacrylate). Kinetic conditions are the main factor that controls the cross-linking density of the resultant semi-IPNs. The effective cross-linking density in a semi-IPN is always lower than that of the initial polyurethane network.