

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 9, с. 1510–1512

УДК 541.64:539.2

### ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК ОТ ПРИРОДЫ СОВМЕЩАЮЩЕЙ ДОБАВКИ

© 1999 г. Т. Т. Алексеева

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

Поступила в редакцию 18.06.98 г.  
Принята в печать 29.04.99 г.

Изучено влияние различных добавок на микрофазовую структуру полувзаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и полибутилметакрилата. Установлено, что совмещающие добавки, содержащие блоки, идентичные обеим фазам взаимопроникающих полимерных сеток, концентрируясь на межфазной границе, взаимодействуют с компонентами обеих фаз и способствуют совместимости компонентов.

Значительный научный интерес вызывает проблема повышения совместимости в многокомпонентных полимерных системах с целью использования их как связующих. Решение этой задачи заключается в использовании физических и химических методов усиления межфазной области между несовместимыми компонентами [1–3]. Проблема повышения совместимости компонентов, образующих взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), однако, достаточно до сих пор не изучена [4].

Идея настоящего исследования заключается в повышении совместимости компонентов ВПС для усиления межфазной области между несовместимыми компонентами и повышения их термодинамической и физической стабильности, а также физико-механических свойств.

Улучшение совместимости в ВПС может быть достигнуто различными путями: введением гетерофункциональных мономеров или компатibilизирующих агентов, создающих дополнительные ковалентные связи при взаимодействии, а также введением ди-, триблок-сополимеров, которые локализуются на межфазной границе фаз ВПС.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для настоящего исследования выбрали достаточно изученную полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и полибутилметакрилата (**ПБМА**) состава 75 : 25 мас. % [5, 6]. Полу-ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ на основе олигооксипропиленгликоля (**ООПГ**) с  $M = 2000$  и продукта взаимодействия триметилолпропана со смесью изомеров 2,4- и 2,6-толуилиндиизоцианатов (мольное соотношение 1 : 3). В реакционную смесь вводили бутилметакрилат (**БМА**) с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации (2,2-азо-бис-бутиронитрил). Концентрация инициатора и катализатора (дибутилдилауреат олова) составляла  $2.96 \times 10^{-1}$  и  $1.4 \times 10^{-4}$  моль/л соответственно. В качестве компатibilизирующих агентов использовали следующие добавки: монометакриловый эфир этиленгликоля (**МЭГ**); диметакрилатэтиленгликоля (**ДМЭГ**); олигоуретандиметакрилат, содержащий две двойные связи по концам макромолекулы; **бис**-уретан (**БУ**) на основе гексаметилендиизоцианата (**ГМДИ**) и моноэтилового эфира этиленгликоля.

Олигоуретандиметакрилат синтезировали из макродиизоцианата на основе **ООПГ** с  $M = 1000$ ,

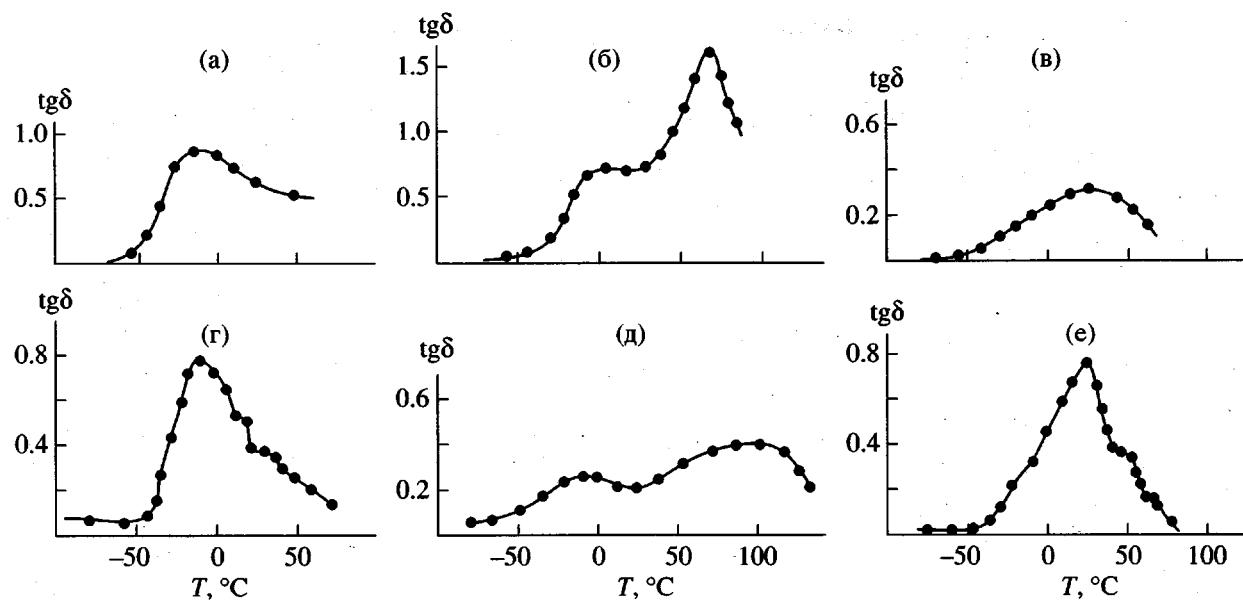


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ПУ-сетки (а) и полу-ВПС ПУ : ПБИМА состава 75 : 25 мас. % (б–е) без добавки (б) и с добавками по 5 мас. % МЭГ (в), БУ (г) и по 10 мас. % ДМЭГ (д) и олигоуретандиметакрилата (е).

ГМДИ и МЭГ в соотношении 1 : 2 при  $40^{\circ}\text{C}$  с катализатором – дигидропиранолауратом (0.01 мас. %) до полного исчерпания изоцианатных групп. Процесс контролировали обратным титрованием групп NCO по методу Стегга [7] и ИК-спектроскопически. Полученный продукт представлял собой прозрачную вязкую массу, которая растворима в бутилацетате.

БУ на основе ГМДИ и моноэтилового эфира этиленгликоля получали в массе при их мольном соотношении 1 : 2 соответственно в присутствии октоата олова. Реакцию проводили в атмосфере сухого аргона при  $60^{\circ}\text{C}$  до полного исчерпания изоцианатных групп. Процесс контролировали методом, описанным выше. При охлаждении образовывалась закристаллизованная масса, которую растворяли в дихлорэтане и высаждали из раствора сухим серным эфиром. Полученный продукт, перекристаллизованный из дихлорэтана, имел температуру плавления  $57\text{--}58^{\circ}\text{C}$ ; он растворим в толуоле. Идентификацию полученного вещества проводили методом тонкослойной хроматографии ( $R_f=0.82$ , одно пятно (хлороформ : диоксан : циклогексан : метанол = 4 : 4 : 4 : 1)).

Синтезированные и промышленные совмещающие добавки вводили в композицию на стадии формирования ВПС. Полимеры исследовали в виде пленок, которые получали между стеклами на лавсановой подложке с силиконовой прокладкой. Отверждение полимерных композиций осуществляли при  $60^{\circ}\text{C}$  с последующим высушиванием и вакуумированием непрореагировавшего

БМА до постоянной массы. Полученные пленки ВПС изучали методом динамического механического анализа. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  исследовали на частотном релаксометре [8] при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а и 1б представлены температурные зависимости тангенса угла механических потерь исходной ПУ-сетки и полу-ВПС состава 75 : 25 мас. %. На кривой зависимости  $\text{tg}\delta$  наблюдается два четких пика с температурой стеклования  $-5^{\circ}\text{C}$  для ПУ-фазы и  $70^{\circ}\text{C}$  для ПБИМА-фазы. Наличие двух максимумов свидетельствует о том, что исследуемая полу-ВПС ПУ–ПБИМА представляет собой типичную двухфазную полимерную систему [6].

При введении в реакционную систему полу-ВПС 5 мас. % МЭГ, содержащего две функциональные группы (группа OH и двойная связь), которые могут взаимодействовать с компонентами как ПУ-фазы, так и ПБИМА-фазы, образуются привитые полу-ВПС. На рис. 1в наблюдается один широкий максимум механических потерь в области  $30^{\circ}\text{C}$ , что указывает на образование совместной системы, по всей видимости, вследствие химического взаимодействия МЭГ с компонентами обеих фаз. Температура стеклования сформированной системы находится между темпера-

турами стеклования двух несовместимых фаз (рис. 1б).

При введении БУ (5 мас. %), содержащего уретановый фрагмент с длинной алифатической цепочкой ( $C_6$ ) и две группы  $CH_3CH_2-O-CH_2CH_2$  на рис. 1г наблюдается один высокий пик  $\text{tg } \delta$  с максимумом при  $-10^\circ\text{C}$  и небольшое плечо в области  $25-40^\circ\text{C}$ . БУ, вероятно, локализуясь на межфазной границе фаз полу-ВПС, взаимодействует на физическом уровне с компонентами обеих фаз благодаря идентичным блокам ПУ- и ПБМА-фаз, что ослабляет микрофазовое разделение и тем самым способствует увеличению совместимости компонентов. При этом наблюдается пик только ПУ-фазы, которая является непрерывной, с дискретными включениями компонентов второй ПБМА-фазы.

При использовании сшивателей – ДМЭГ для БМА, как и следовало ожидать [9], значительно уменьшается уровень механических потерь для обеих фаз (рис. 1д), а температура стеклования ПБМА-фазы сдвигается в сторону высоких температур, что указывает на заметное ограничение молекулярной подвижности, при этом  $M_c$  (расчитанное из модуля механических потерь) уменьшается в 2 раза.

Наиболее интересные результаты получены при введении олигоуретандиметакрилата, который может также являться сшивателем для БМА, так как содержит две концевые двойные связи. Однако в отличие от ДМЭГ олигоуретандиметакрилат содержит и уретановый блок, идентичный ПУ-фазе, а ММ последнего составляет около 1500. На кривой тангенса механических потерь (рис. 1е) наблюдается один высокий максимум  $\text{tg } \delta$  в области  $25^\circ\text{C}$  и плечо в интервале  $40-55^\circ\text{C}$ . Такое поведение образованной взаимопроникающей системы, по-видимому, можно объяснить тем, что совмещающая добавка (олигоуретандиметакрилат) на физическом уровне взаимодействует с компонентами ПУ-фазы, подобно БУ (рис. 1г), при этом являясь сшивателем для БМА; это препятствует микрофазовому разделению ПУ- и ПБМА-фаз и способствует образованию совместимой системы, которая характеризуется одним высоким максимумом механических потерь.  $T_c$  данной системы находится между  $T_c$  двух несовместимых фаз.

Таким образом, введение гетерофункциональных мономеров или компатibilизирующих агентов, создающих дополнительные ковалентные связи при взаимодействии, является одним из методов повышения термодинамической совместимости в ВПС. Компатibilизирующие добавки, содержащие блоки, идентичные обеим фазам ВПС, концентрируясь на межфазной границе, взаимодействуют с компонентами обеих фаз, что также способствует увеличению совместимости компонентов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д. и Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т: 1, 2.
2. Несторов А.Е., Лебедев Е.В. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 8. С. 1384.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.
4. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
5. Липатов Ю.С., Розовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. // Докл. АН УССР. Б. 1988. № 5. С. 52.
6. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 610.
7. Stagg H.E. // Analyst. 1946. V. 71. P. 557.
8. Розовицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 82.
9. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Розовицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 649.

## Effect of the Nature of Compatibilizing Additives upon the Microphase Structure of Interpenetrating Networks

Т. Т. Alekseeva

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

**Abstract**—The effects of various additives upon the microphase structure of semiinterpenetrating networks based on a cross-linked poly(urethane) and poly(butyl methacrylate) were studied. It was established that the matching additives, containing blocks identical to both phases of the interpenetrating networks, concentrate at the interphase boundary and interact with both component to provide for their compatibility.