

УДК 541.64.532.135:539.199

ОСОБЕННОСТИ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИСТИРОЛА, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРИСУТСТВИИ СОВМЕЩАЮЩИХ ДОБАВОК

© 2005 г. Н. В. Бабкина, Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 06.12.2004 г.
Принята в печать 13.07.2005 г.

Вязкоупругие свойства исходных полузаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и линейного полистирола, а также формирующихся в присутствии совмещающих добавок (олигобутадиендиолового каучука, олеиновой кислоты, олигоуретандиметакрилата и монометакрилата этиленгликоля) изучены методом динамического механического анализа. Показано, что исходные полимерные сетки характеризуются двумя областями механических потерь и являются двухфазными системами в широком диапазоне составов. Действие совмещающих добавок, введенных в процесс формирования изучаемых систем, оценено по изменению положений и высот релаксационных максимумов на температурной зависимости механических потерь. В зависимости от химической природы наблюдается различное влияние изученных добавок на вязкоупругие свойства образующегося материала.

ВВЕДЕНИЕ

Для полимерных композитов и смесей вязкоупругие характеристики зависят от процессов молекулярной релаксации каждого компонента. Вязкоупругие свойства определяются составом и морфологией смесей, а также возникающими или изменяющимися в них релаксационными процессами в результате молекулярного смешения [1, 2]. Динамический механический анализ (DMA) – один из эффективных методов получения корреляций между структурой и свойствами полимерных систем [2–4], который позволяет оценить области температурных переходов, уровень совместимости и микрофазового разделения, сопровождающего формирование полимерных смесей [1, 5, 6].

Одним из уникальных типов гетерогенных полимерных смесей являются взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС). В процессе формирования ВПС происходит микрофазовое разделение в полимерной системе вследствие термодинамической несовместимости компонентов [5–7].

E-mail: todos@ukrpack.net (Бабкина Наталия Валентиновна).

Известно, что на уровень совместимости и фазового разделения в ВПС влияет не только химическая природа компонентов или изменение их соотношения в системе, но и способ синтеза, температура отверждения компонентов реакционной смеси, а также природа и содержание вводимых при синтезе веществ, изменяющих кинетику реакции, например, сшивающих агентов, катализаторов, инициаторов, а также наполнителей [7–17]. К таким веществам относятся и совмещающие добавки (компактибилизаторы) [18–22].

Использование совмещающих добавок основано на их способности к химическому или физическому взаимодействию на межфазной границе с двумя полимерами или на их коллоидно-химическом действии, вследствие которого происходит уменьшение размеров частиц дисперсной фазы [23]. Совмещающая добавка, увеличивая физическое взаимодействие на границе раздела между двумя фазами через соответствующие молекулярные группы, может вызывать уменьшение межфазного натяжения между гомополимерами и в результате этого уменьшение среднего размера дисперсной фазы. Такая компактибилизация не

повышает термодинамической стабильности системы, но изменяет ее морфологию [23].

Улучшение совместимости двух сеток, составляющих ВПС, может быть достигнуто также за счет прививки одной сетки к другой [21, 24, 25].

Двухфазные полимерные системы характеризуются двумя релаксационными максимумами на температурной зависимости механических потерь $\tan \delta$ и соответственно двумя температурами стеклования T_c , что является показателем несовместимости компонентов в смеси [1, 2]. Наличие единственной T_c , зависящей от соотношения компонентов, может означать, что система либо является совместимой и однофазной, либо размер доменов смеси ниже 15 нм, но система сохраняет двухфазное состояние [1]. Таким образом, переход от системы с двумя T_c к системе с одной T_c безусловно может рассматриваться как признак улучшения совместимости компонентов.

Цель настоящей работы – изучение влияния различного типа потенциально совмещающих добавок на вязкоупругие свойства ВПС. Принципиальным отличием компатibilизации ВПС от компатibilизации смесей линейных полимеров, когда совмещающий агент вводят тем или иным способом в готовый полимер, является то, что в ВПС такой агент вводится на стадии реакционного формирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата, образованного из 2,4-, 2,6-толуидиизоцианата (80 : 20 мас. %) и полиоксипропиленгликоля ($M = 1000$), и триметилолпропана в присутствии стирола при 60°C. Концентрация катализатора для реакции образования ПУ (дибутилоловодилаурат) составляла 0.3×10^{-5} моль/л; концентрация инициатора радикальной полимеризации стирола (ДАК) 1×10^{-2} моль/л, а в случае полимеризации чистого ПС с добавками -5×10^{-2} моль/л. В качестве совмещающих добавок использовали олигобутадиендиоловый каучук (**ОБДК**), олеиновую кислоту (**ОК**), олигоуретандиметакрилат (**ОУДМ**) и монометакрилат этиленгликоля (**МЭГ**). Синтез олигоуретандиметакрилата подробно описан в работе [26]. Соотношение

ПУ : ПС в системах составляло 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 мас. %.

Вязкоупругие свойства исходных полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и линейного ПС, а также полимерных систем, образующихся в присутствии совмещающих добавок, изучали методом ДМА, используя релаксометр с частотой вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц, в температурном интервале 220–450 К при скорости нагрева 2 град/мин. Температуру стеклования определяли по положению максимума механических потерь $\tan \delta$. Погрешность измерения угла сдвига фаз δ составляет 0.5 К [27]. Определение механических потерь имеют хорошую воспроизводимость: отклонение абсолютной величины $\tan \delta$ не превышает 5%, а отклонение температуры $\tan \delta_{\max} - 1\text{--}2$ К.

Для оценки уровня микрофазового разделения в исследуемых системах использовали аналитическое выражение для расчета степени сегрегации α в двухфазных полимерных системах, предложенное в работе [28]. В основу расчетов α положена идеализированная схема (рис. 1), на которой показаны температурные зависимости механических потерь для двухфазной полимерной системы с различным уровнем совместимости (разной степенью сегрегации) компонентов. Случай (а) соответствует смеси двух гомополимеров, где фазы четко разграничены, причем каждая характеризуется собственной температурой стеклования T_{c1} и T_{c2} (по $\tan \delta_{\max}$). Возрастание взаимодействия между макромолекулами гомополимеров приводит к лучшему, но далеко не полному их совмещению, при этом максимумы уменьшаются по абсолютной величине (рис. 1б), а также сближаются (рис. 1в). При дальнейшем увеличении взаимодействия между компонентами может образовываться стабильная межфазная область, характеризуемая собственной температурой стеклования T_{cm} , лежащей внутри интервала между T_{c1} и T_{c2} (рис. 1г). В конечном итоге повышение взаимодействия приводит к образованию одного широкого максимума $\tan \delta$, который стремится сузиться при достижении совместимости на молекулярном уровне, т.е. при образовании однофазной системы (случай (д)).

При полном фазовом разделении (а) степень сегрегации $\alpha = 1$, а при полном смешении (д) $\alpha = 0$.

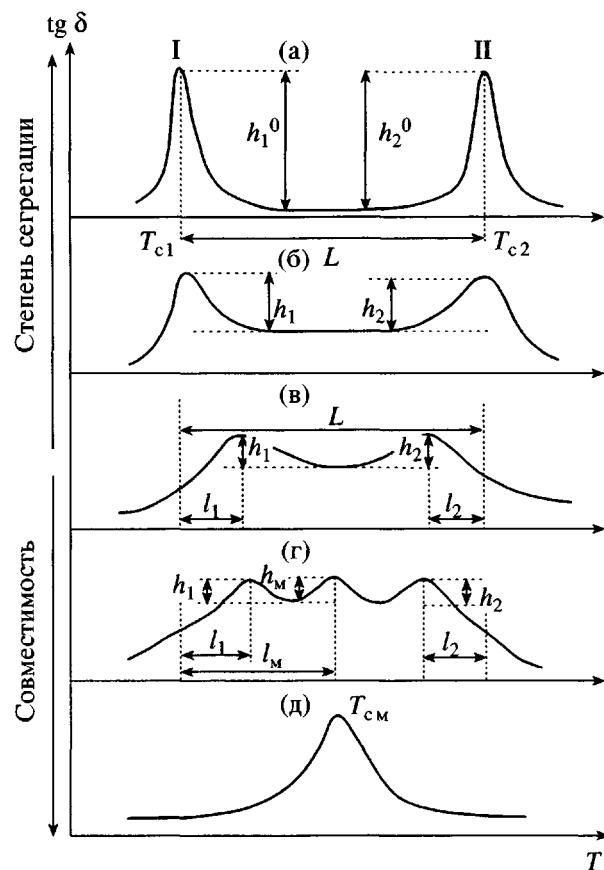


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ при различной степени сегрегации компонентов в двухфазной полимерной системе. Пояснения в тексте.

Однако в большинстве случаев в процессе формирования двухфазной полимерной системы происходит неполное микрофазовое разделение и образуются системы с частичной совместимостью компонентов, что отражается и на вязкоупругих свойствах материала. Вывод аналитического выражения для количественного определения степени сегрегации по параметрам релаксационных максимумов основывается на следующих рассуждениях.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что абсолютная величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ более чувствительна к изменению структуры (взаимодействию макромолекул различной природы), чем сдвиг максимума по температурной шкале. Тогда для случая (б), учитывая только уменьшение абсолютной величины максимума, можно записать

$$\alpha = (h_1 + h_2)/(h_1^0 + h_2^0), \quad (1)$$

где h_1^0, h_2^0 – значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ индивидуальных компонентов или в случае полного фазового разделения в композите, h_1 и h_2 – величины максимумов механических потерь для каждого из компонентов при различных степенях сегрегации. Изменение величины h можно рассматривать как изменение количества кинетических единиц (сегментов), участвующих в кооперативном процессе расстекловывания при данной температуре. Уменьшение параметра h для фазы I однозначно указывает на то, что таких единиц стало меньше вследствие их взаимодействия с кинетическими единицами фазы II и наоборот. При этом максимумы могут расширяться, но изменение параметра h остается доминирующим.

Чтобы учсть и сближение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при увеличении совместимости (или уменьшении степени сегрегации), в выражение (1) вводили эмпирический параметр λ_T , учитывающий сдвиг максимума по температурной шкале для фаз I и II

$$\lambda_T = h_1 l_1 / L + h_2 l_2 / L \quad (2)$$

Здесь l_1, l_2 – сдвиг соответствующих максимумов по температурной шкале; L – интервал между температурами стеклования индивидуальных компонентов. Тогда для случая (в)

$$\alpha = (h_1 + h_2 - \lambda_T) / (h_1^0 + h_2^0) \quad (3)$$

Появление релаксационного максимума, отвечающего расстекловыванию межфазной области для случая (г) учитывается аналогично с помощью параметра λ_m :

$$\lambda_m = h_m l_m / L, \quad (4)$$

где h_m – величина максимума потерь релаксационного перехода, отвечающего межфазному слою; l_m – сдвиг максимума межфазного слоя по температурной шкале относительно фазы I или II. При отсутствии межфазного слоя величина $h_m l_m = 0$. Таким образом, в случае (г)

$$\alpha = (h_1 + h_2 - \lambda_T - \lambda_m) / (h_1^0 + h_2^0) \quad (5)$$

Знак “минус” перед эмпирическими коэффициентами λ_T и λ_m очевиден, так как сдвиг максимума и появление максимума межфазной области является следствием снижения степени сегрегации компонентов. Конечное выражение для рас-

чата степени сегрегации в двухфазной полимерной системе можно записать так:

$$\alpha = (h_1 + h_2 - (h_1 l_1 + h_2 l_2 + h_m l_m)/L)/(h_1^0 + h_2^0) \quad (6)$$

Расчет α по уравнению (6) для приведенных на рис. 1 зависимостей $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ дал следующие результаты: $\alpha = 0.51, 0.23$ и 0.14 для случаев (б), (в) и (г) соответственно.

Разумеется, параметр α является относительной величиной, характеризующей уровень гетерогенности, т.е. уровень микрофазового разделения (или совместимости) компонентов в двухфазной полимерной системе, однако полезность таких вычислений показана во многих работах, к примеру [9–12]. Также рассчитанные значения α по параметрам релаксационных максимумов имеют хорошее совпадение с величинами степеней сегрегации, определенными по рентгеновским измерениям [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния совмещающих добавок на вязкоупругие свойства исследуемой полу-ВПС ПУ–ПС проведен сравнительный анализ результатов, полученных методом ДМА для исходных и модифицированных систем. Рисунок 2 наглядно иллюстрирует существенное изменение температурных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ для изучаемой полимерной системы в результате введения совмещающих добавок. В табл. 1 указан состав полу-ВПС, содержание вводимых добавок и характеристики, определяемые по параметрам релаксационных переходов.

Перед обсуждением результатов исследования влияния каждой из изучаемых добавок на вязкоупругие свойства таких полу-ВПС рассмотрим релаксационные характеристики исходной немодифицированной системы.

Полувзаимопроникающие полимерные сетки ПУ–ПС

На рис. 2а представлены температурные зависимости механических потерь для сетчатого ПУ, линейного ПС, а также полу-ВПС с соотношением компонентов ПУ : ПС = 70 : 30, 50 : 50 и 30 : 70 мас. %. Видно, что исследуемая исходная полу-ВПС представляет собой типичную двух-

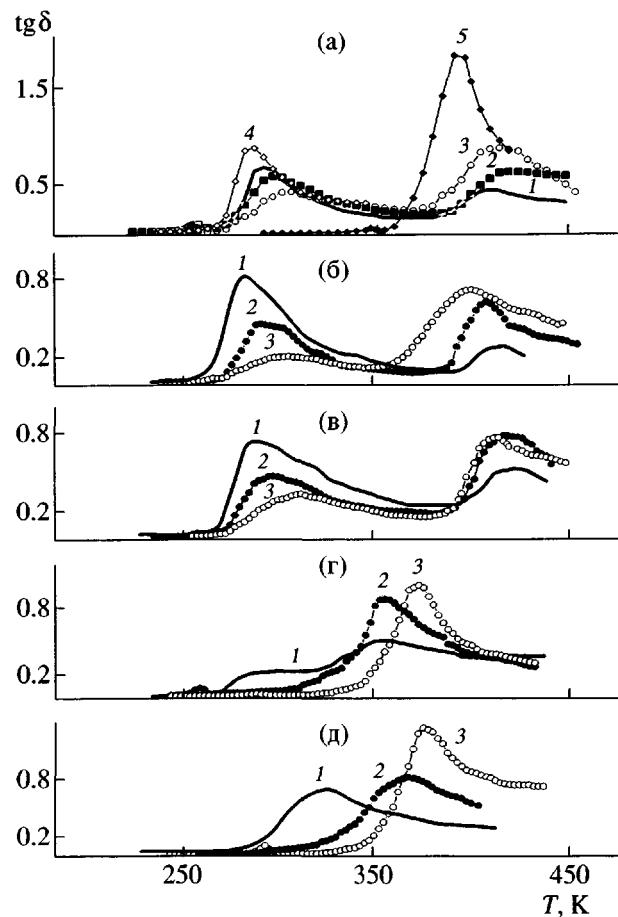


Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для полу-ВПС (1–3) на основе сетчатого ПУ (4) и линейного ПС (5), формирующихся без совмещающих добавок (а) и в присутствии 2 мас. % ОБДК (б), 2 мас. % ОК (в), 20 мас. % ОУДМ (г) и 5 мас. % МЭГ (д) при соотношении компонентов ПУ : ПС = 70 : 30 (1), 50 : 50 (2) и 30 : 70 мас. % (3).

фазную полимерную систему, на что указывает наличие двух релаксационных максимумов. Температурный сдвиг и изменение высоты $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для составляющих компонентов в полу-ВПС ПУ–ПС свидетельствуют об образовании в системе двух фаз различных составов, отличающихся по свойствам от чистых компонентов. Максимумы механических потерь двух выделившихся при микрофазовом разделении фаз, обогащенных одним из компонентов, существенно ниже $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, соответствующих чистым компонентам смесей (табл. 1). Можно предположить, что взаимодействие двух различных полимеров, входящих в каждую фазу, приводит к тому, что при размораживании подвижности в области максимума потерь некоторо-

Таблица 1. Параметры релаксационных переходов и степень сегрегации исходных и модифицированных полу-ВПС на основе ПУ и ПС

ПУ : ПС, мас. %	Добавки, мас. %				T_c , К		$\operatorname{tg} \delta_{\max}$		α
	ОБДК	ОК	ОУДМ	МЭГ	ПУ	ПС	ПУ	ПС	
100 : 0	—	—	—	—	283	—	0.88	—	—
	—	—	20	—	286	—	1.06	—	—
	—	—	—	5	283	—	1.09	—	—
0 : 100	—	—	—	—	—	388	—	1.86	—
0 : 100*	—	—	—	—	—	388	—	3.26	—
	—	—	20	—	—	380	—	1.77	—
	—	—	—	5	—	388	—	2.22	—
70 : 30	—	—	—	—	288	408	0.68	0.46	0.31
	2	—	—	—	283	413	0.84	0.30	0.35
	—	2	—	—	288	418	0.74	0.66	0.29
50 : 50	—	—	5	—	293	398	0.44	0.44	0.18
	—	—	10	—	301	375	0.39	0.39	0.09
	—	—	20	—	—	358**	—	0.52**	—
30 : 70	—	—	—	3.5	—	323**	—	0.66**	—
	—	—	—	5	—	328**	—	0.70**	—
	—	—	—	10	—	323**	—	0.96**	—
50 : 50	—	—	—	—	293	418	0.59	0.65	0.33
	2	—	—	—	298	408	0.46	0.64	0.35
	—	2	—	—	293	418	0.47	0.78	0.35
30 : 70	—	—	20	—	—	358**	—	0.89**	—
	—	—	—	5	—	368**	—	0.84**	—
	—	—	2	—	300	413	0.43	0.88	0.35
50 : 50	—	—	20	—	303	398	0.21	0.72	0.26
	—	—	—	5	—	308	408	0.30	0.76
	—	—	—	—	—	373**	—	1.01**	—
100 : 0	—	—	—	5	—	375**	—	1.35**	—

* Концентрация инициатора 5×10^{-2} моль/л.

** Наблюдается один максимум механических потерь.

ые релаксационные моды исключаются из процесса релаксации. С изменением соотношения компонентов смеси величины максимумов, соответствующих двум фазам, меняются в зависимости от того, какой компонент образует непрерывную фазу. Так, при повышении содержания ПС в полу-ВПС наблюдается закономерное уменьшение высоты $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, соответствующей ПУ-составляющей, и увеличение высоты $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, отвечающей ПС-составляющей (рис. 1а, кривые 1–3; табл. 1), т.е. наблюдается инверсия фаз, что согласуется также с результатами исследований, полученных Hourston с соавторами [30].

Расчет степени сегрегации [28] показал, что уменьшение содержания ПУ-составляющей в полу-ВПС приводит к незначительному повышению α (табл. 1).

Ранее было показано, что для указанных полу-ВПС ПУ-ПС [31], как и для других исследуемых нами ВПС [18–20], релаксационные свойства и степень микрофазового разделения, происходящего в процессе образования полимерной системы, существенным образом зависят от кинетических параметров формирования составляющих ВПС: концентраций катализатора и инициатора. Однако при любых кинетических условиях обра-

зующаяся ВПС представляет собой двухфазную полимерную систему.

Введение олигобутадиендиолового каучука и олеиновой кислоты

Выбор ОБДК ($M = 2300$) в качестве потенциальной совмещающей добавки был основан на том, что он содержит концевые группы OH и двойные связи по цепи макромолекулы, вследствие чего возможно взаимодействие ОБДК с компонентами обеих фаз при формировании полу-ВПС ПУ-ПС [26]. Однако исследования вязкоупругих свойств методом DMA показали, что модификация исходной двухфазной полу-ВПС ПУ-ПС каучуком не приводит к существенным изменениям релаксационных свойств данной системы (рис. 2б).

При введении в полу-ВПС 2 мас. % ОБДК на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ наблюдается два четко выраженных релаксационных перехода для всех составов ПУ : ПС (рис. 2б, кривые 1–3). При этом для модифицированных ОБДК полу-ВПС характерна более четкая картина инверсии фаз при изменении соотношения компонентов, чем для исходной системы (рис. 2а, кривые 1–3), т.е. при уменьшении содержания ПУ-составляющей происходит более интенсивное уменьшение высоты максимума обогащенной ПУ-фазы и увеличение $\text{tg } \delta_{\max}$, обогащенной ПС-фазы (табл. 1).

Предполагается, что при введении ОБДК в полу-ВПС ПУ-ПС возможно химическое взаимодействие его концевых групп OH и групп NCO макродиизоцианата (ПУ-составляющая) одновременно с реакцией со стирольной составляющей. При этом образуется привитая (или сильноразветвленная) система за счет двойных связей в составе молекул ОБДК [26]. Изменение релаксационного поведения в модифицированных полу-ВПС может быть результатом того, что основное количество ОБДК взаимодействует преимущественно с компонентами той составляющей, содержание которой в составе полу-ВПС выше. Так, введение ОБДК приводит к росту подвижности обогащенной ПУ-фазы (снижение T_c и увеличение высоты $\text{tg } \delta_{\max}$) при модификации полу-ВПС, содержащей в своем составе больше ПУ (ПУ : ПС = 70 : 30 мас. %) и повышению подвижности обогащенной ПС-фазы для модифициро-

ванной полу-ВПС, содержащей в своем составе больше ПС (ПУ : ПС = 30 : 70 мас. %). При этом, чем больше содержание одной из фаз, тем сильнее смещается ее T_c , приближаясь к значению, соответствующему температуре стеклования исходного компонента, и тем меньше изменяется T_c другой фазы (рис. 2а, 2б; табл. 1).

Расчет степени сегрегации показал, что только в системе с наибольшим содержанием полистиrola (ПУ : ПС = 30 : 70 мас. %) значение α уменьшается с 0.35 для исходной полу-ВПС до 0.26 для полу-ВПС, содержащей 2 мас. % ОБДК (табл. 1), что указывает на повышение совместимости в системе в результате модификации. По-видимому, при увеличении содержания стирола возрастает вероятность взаимодействия добавки с двумя составляющими полу-ВПС за счет уменьшения вязкости реакционной среды (увеличивается подвижность молекул) в результате разбавления мономером.

Похожие температурные зависимости $\text{tg } \delta$ наблюдаются и при модификации полу-ВПС ПУ-ПС путем введения в систему 2 мас. % ОК (рис. 2в, кривые 1–3; табл. 1). Последняя содержит две функциональные группы (группа COOH и двойная связь), которые, как и при введении ОБДК, могут взаимодействовать с компонентами обеих фаз при формировании модифицированной полу-ВПС [26]. Как следует из рис. 2в, при введении ОК в полу-ВПС значения T_c и высота $\text{tg } \delta_{\max}$ изменяются менее интенсивно, чем при введении в систему ОБДК (рис. 2б, кривые 1–3). Это, возможно, связано с меньшей ММ олеиновой кислоты и меньшим содержанием в ней двойных связей по сравнению с ОБДК [26]. Однако, как и в случае модификации каучуком, влияние ОК на релаксационные свойства системы зависит от состава полу-ВПС.

Таким образом, модификация полу-ВПС ПУ-ПС олигобутадиендиоловым каучуком и ОК изменяет вязкоупругое поведение полимерной системы, но эти добавки не приводят к эффективной совместимости компонентов для исследуемой полу-ВПС.

Ранее было обнаружено, что такие добавки, как ОУДМ и МЭГ, являются хорошими компатибилизаторами для полу-ВПС на основе ПУ и полибутилметакрилата [18–20]. Поэтому представ-

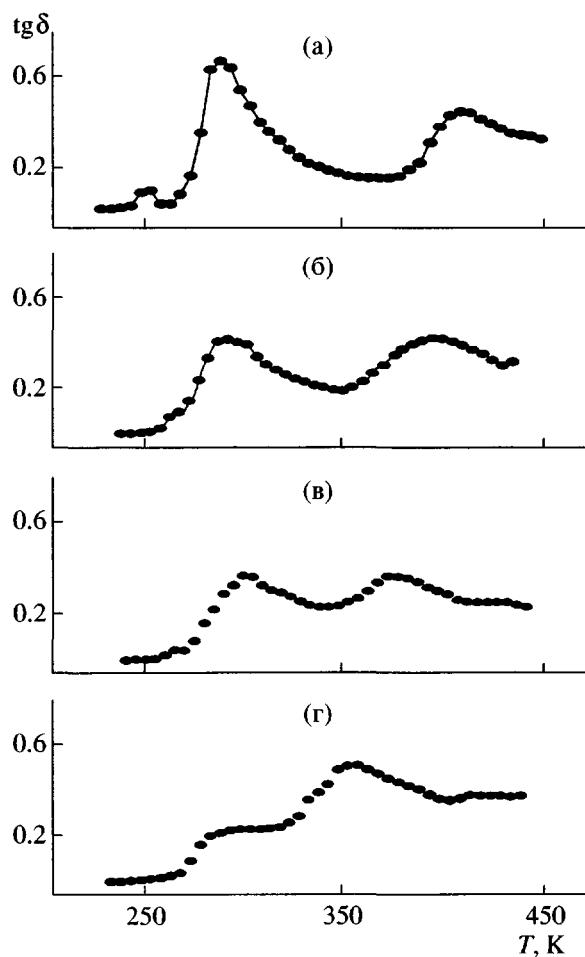


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % при [ОУДМ] = 0 (а), 5 (б), 10 (в) и 20 мас. % (г).

ляло интерес изучение влияния указанных добавок на релаксационное поведение полу-ВПС на основе ПУ и ПС.

Введение олигоуретандиметакрилата

Обнаружено, что введение ОУДМ в полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и линейного ПС изменяет кинетику формирования системы, повышая скорость как уретанообразования, так и скорость образования ПС-составляющей до начала автоускорения [26].

Действие ОУДМ, как совмещающей добавки, основано на его способности за счет содержащихся в нем метакрилатных групп образовывать химические сшивки или привитые к ПС цепи, а между уретановыми блоками ($M = 1400$) ОУДМ и уретановыми блоками полиуретановой составля-

ющей в полу-ВПС возможно образование водородных связей [26].

Влияние изменения содержания ОУДМ на вязкоупругое поведение указанных полу-ВПС изучали для системы с соотношением компонентов 70 : 30 мас. %. На рис. 3 представлены температурные зависимости тангенса механических потерь для исходной полу-ВПС ПУ-ПС и для полу-ВПС, содержащих 5, 10 и 20 мас. % ОУДМ.

Обнаружено, что полу-ВПС, содержащие 5 и 10 мас. % ОУДМ, как и исходная полу-ВПС, представляют собой двухфазную систему с двумя четко выраженным релаксационными максимумами механических потерь (рис. 3а-3в), однако характер релаксационных кривых для этих систем различен. Происходит сближение T_c , соответствующих составляющим полу-ВПС, расширение и уменьшение $\text{tg}\delta_{\max}$ (табл. 1). С увеличением содержания ОУДМ температура стеклования фазы, обогащенной ПУ, повышается с 288 К для полу-ВПС без ОУДМ до 300 К для системы, содержащей 10 мас. % ОУДМ, а T_c фазы, обогащенной ПС, при соответствующем увеличении содержания ОУДМ снижается с 408 до 375 К (табл. 1).

Уменьшение высоты релаксационных переходов, соответствующих ПУ- и ПС-составляющим в модифицированной полу-ВПС, их сближение и расширение при повышении уровня потерь между максимумами (рис. 3б, 3в) может свидетельствовать об уменьшении содержания каждой из фаз вследствие перехода некоторой части ПУ и ПС в межфазную область в результате взаимодействия с ОУДМ. Увеличение содержания ОУДМ в полу-ВПС приводит к значительному снижению степени сегрегации с 0.31 для исходной системы (ПУ : ПС = 70 : 30 мас. %) до 0.09 для полу-ВПС, модифицированной 10 мас. % ОУДМ (табл. 1). Это означает, что наличие совмещающей добавки ОУДМ при формировании полу-ВПС ПУ-ПС способствует существенному снижению уровня микрофазового разделения, и с увеличением содержания ОУДМ повышается совместимость компонентов в образующейся системе.

Значительным образом вязкоупругое поведение изменяется при введении 20 мас. % ОУДМ в формирующуюся полу-ВПС с соотношением компонентов ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % (рис. 3г; табл. 1). На температурной зависимости $\text{tg}\delta$ вме-

сто двух релаксационных максимумов наблюдается ярко выраженный широкий релаксационный переход с максимумом при 358 К, а максимум, соответствующий фазе, обогащенной ПУ, вырождается и проявляется в виде плеча (рис. 3г). Такое релаксационное поведение свидетельствует о том, что при формировании данной системы совместимость компонентов значительно повышается.

Так как наиболее существенные изменения релаксационных свойств вызывает введение 20 мас. % ОУДМ в формирующуюся полу-ВПС ПУ-ПС, было исследовано влияние такого же количества добавки на вязкоупругие характеристики исходных составляющих полу-ВПС – сетчатого ПУ и линейного ПС.

Из рис. 4 следует, что введение 20 мас. % ОУДМ в формирующуюся ПУ-сетку приводит к незначительному повышению T_c , увеличению механических потерь в области стеклования (кривые 1 и 2; табл. 1) и при более высоких температурах. Возможно, при формировании ПУ в присутствии ОУДМ, который содержит уретановый блок и две двойные связи по концам макромолекулы, образуется более неоднородная и нерегулярная сетка. Это подтверждается и результатами изучения кинетических закономерностей образования ПУ в присутствии ОУДМ (при введении ОУДМ повышается скорость уретанообразования по сравнению со скоростью образования чистого ПУ [26]). Такие структурные изменения, по-видимому, вызывают увеличение сегментальной подвижности в области стеклования и при более высоких температурах, следствием чего является повышение механических потерь (рис. 4, кривая 2).

Введение ОУДМ в процессе полимеризации стирола приводит к снижению температуры стеклования с 388 К для исходного линейного ПС (кривая 1') до 380 К для ПС с 20 мас. % ОУДМ (кривая 2'). При этом существенно уменьшается высота $\text{tg } \delta_{\max}$ (табл. 1), что, по-видимому, является результатом образования химических сшивок при формировании ПС в присутствии ОУДМ (олигоуретандиметакрилат содержит две концевые двойные связи), в результате чего макромолекулярная подвижность полимерных цепей уменьшается. В то же время олигоэфирный блок олигууретандиметакрилата может оказывать

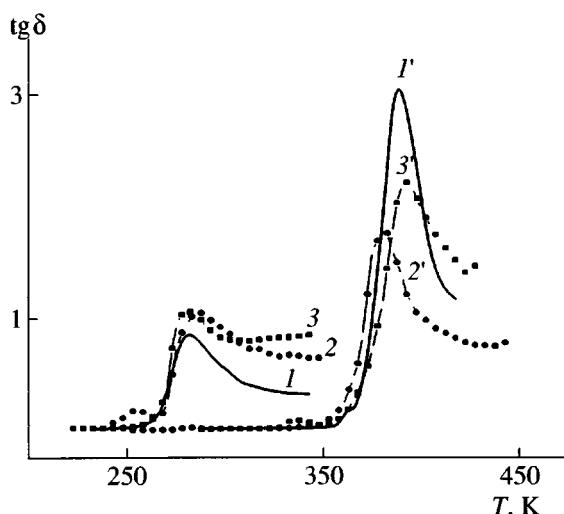


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПУ (1–3) и ПС (1'–3') без совмещающих добавок (1, 1'), с 20 мас. % ОУДМ (2, 2') и 5 мас. % МЭГ (3, 3').

пластифицирующее действие, что объясняет снижение T_c ПС, формирующегося в присутствии ОУДМ (табл. 1).

Обнаружено, что совмещающее действие ОУДМ существенно зависит от соотношения компонентов в полу-ВПС ПУ-ПС. На рис. 2г приведены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для полу-ВПС, формирующихся в присутствии 20 мас. % ОУДМ при соотношении компонентов ПУ : ПС = 70 : 30 (кривая 1), 50 : 50 (кривая 2) и 30 : 70 мас. % (кривая 3). Так, если для исходной полу-ВПС характерно проявление двух релаксационных максимумов для всех изучаемых составов ПУ : ПС (рис. 2а, кривые 1–3), то введение 20 мас. % ОУДМ изменяет релаксационные свойства системы для всех изучаемых составов (рис. 2г, кривые 1–3). Вместо двух релаксационных переходов на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ для этих систем наблюдается один максимум механических потерь, расположенный между T_c фазы, обогащенной ПУ, и T_c фазы, обогащенной ПС, в исходной полу-ВПС. Из рис. 2г видно, что высота этого максимума и его температурное положение зависят от соотношения компонентов в полу-ВПС.

В работе [26] показано, что если введение небольшого количества ОУДМ в реакционную систему (до 10 мас. %) вызывает микрофазовое разделение (по результатам светорассеяния), то при

увеличении содержания ОУДМ (10 и 20 мас. %) такого разделения в системе не регистрируется.

При изучении кинетических закономерностей формирования полу-ВПС ПУ-ПС в присутствии ОУДМ [26] было сделано предположение, что повышение содержания ОУДМ приводит к росту степени взаимодействия последнего с ПУ-составляющей за счет водородных связей, а за счет метакрилатных групп ОУДМ частично сшивает ПС, а частично способствует образованию разветвленного ПС, улучшая совместимость компонентов.

Обсуждая данные для систем, содержащих 20 мас. % ОУДМ, следует отметить, что такое большое количество компатибилизатора уже не позволяет рассматривать его как добавку. В этом случае гомогенность системы может быть связана с термодинамическими факторами, определяемыми соотношением параметров термодинамического взаимодействия между компонентами системы. Известно, что если в смесь двух термодинамически несовместимых полимеров ввести третий полимерный компонент, термодинамически совместимый с каждым из смешиваемых полимеров, то они становятся термодинамически совместимыми, образуя однофазную систему [32].

Таким образом, наличие одного релаксационного перехода для ВПС, модифицированных совмещающими добавками, свидетельствует о явной компатибилизации в системе. Однако причиной такой компатибилизации может быть либо образование термодинамически совместимой однофазной системы, либо изменение ее морфологии в результате увеличения совместимости компонентов и уменьшения размеров образующихся доменов. Метод ДМА позволяет оценить уровень совместимости компонентов в системе, но не дает прямых доказательств в пользу той или иной причины компатибилизации. Окончательные выводы можно сделать после определения свободной энергии смешения [1], что может быть предметом для дальнейших исследований.

Введение монометакрилата этиленгликоля

Модификация полу-ВПС на основе ПУ и ПС монометакрилатом этиленгликоля также представляет значительный интерес, поскольку эта добавка содержит две функциональные группы (группа OH и двойная связь), которые могут вза-

имодействовать с компонентами обеих фаз, образуя привитые полу-ВПС [26]. Кинетические исследования модифицированных полу-ВПС показали, что введение МЭГ в процесс формирования полу-ВПС ПУ-ПС изменяет скорость образования составляющих компонентов системы и способствует улучшению их совместимости (по данным изучения светорассеяния для систем, формирующихся в присутствии МЭГ, микрофазовое разделение не регистрируется) [26].

Влияние МЭГ на совместимость компонентов при варьировании его содержания в системе было изучено для полу-ВПС с соотношением ПУ : ПС = 70 : 30 мас. %. Формирование полу-ВПС в присутствии МЭГ приводит к резкому изменению релаксационных свойств системы, что видно из рис. 5. Если исходная полу-ВПС – типичная двухфазная полимерная система, о чем свидетельствует наличие двух релаксационных переходов (рис. 5а), то для систем, модифицированных различным количеством МЭГ (3.5–10 мас. %), на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ проявляется только один релаксационный максимум (рис. 5б–5г). Существование единственного релаксационного перехода, как правило, является результатом образования либо совместимой системы, либо гетерогенной, но с широкой межфазной областью и малыми размерами доменов каждой из фаз [1]. Так как в результате синтеза систем, модифицированных МЭГ, получаются прозрачные пленки и при формировании не регистрируется микрофазовое разделение [26], можно предположить, что в результате введения МЭГ в процесс формирования указанных полу-ВПС образуется однофазная гомогенная система.

При повышении содержания МЭГ T_c материала практически не изменяется (323–328 K), однако максимум $\text{tg } \delta$ становится менее широким и более высоким (рис. 5б–5г; табл. 1). Это свидетельствует о росте молекулярной подвижности в области релаксационного перехода при увеличении содержания МЭГ и образовании более однородной структуры материала [2].

Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [25], в которой Song и соавторы показали, что введение подобной добавки (2-гидроксиэтилметакрилата) в ВПС с соотношением компонентов ПУ : ПС = 60 : 40, существенно изменяет морфологию системы. При по-

вышении содержания добавки увеличивается степень прививки между цепями и степень смешения компонентов, уменьшается средний размер доменов (показано методом малоуглового рентгеновского излучения), а при наибольшем содержании 2-гидроксиэтилметакрилата (10 мас. %) структура ВПС ПУ-ПС становится гомогенной [25].

Для более подробного изучения способности МЭГ, как совмещающей добавки, было исследовано вязкоупругое поведение исходных компонентов (ПУ и ПС), модифицированных МЭГ, изучены релаксационные свойства при изменении кинетических условий формирования полу-ВПС в присутствии МЭГ, а также при варьировании соотношения компонентов.

Из рис. 4 и табл. 1 видно, что введение 5 мас. % МЭГ в исходные компоненты не вызывает изменение их T_c (кривые 1 и 3, 1' и 3'), однако характер вязкоупругого поведения меняется. По сравнению с исходным сетчатым ПУ для ПУ-сетки, формирующейся в присутствии МЭГ, повышаются значения механических потерь как в области стеклования, так и при более высоких температурах (кривые 1 и 3). Вполне вероятно, что при формировании ПУ в присутствии МЭГ образуется сетчатый ПУ с межцепными прививками МЭГ [26]. При этом возможно образование менее однородной сетки.

При введении 5 мас. % МЭГ в полимеризующийся стирол высота $\text{tg}\delta_{\max}$ в области перехода стеклования снижается, а T_c практически не изменяется (рис. 4, кривые 1' и 3'; табл. 1). При полимеризации стирола в присутствии МЭГ, по всей видимости, образуется сополимер стирола с МЭГ. Поэтому снижение высоты максимума $\text{tg}\delta$ может быть связано с уменьшением молекулярной подвижности в результате изменения степени кооперативности сегментального движения в области релаксационного перехода из-за химической неоднородности макромолекул сополимера.

На примере полу-ВПС при соотношении ПУ : ПС = 70 : 30 мас. %, содержащей 5 мас. % МЭГ, было изучено влияние на вязкоупругие свойства изменения кинетических условий формирования модифицированной полу-ВПС, а именно изменения концентраций катализатора уретанообразования, инициатора радикальной полимеризации стирола и сшивающего агента для стиро-

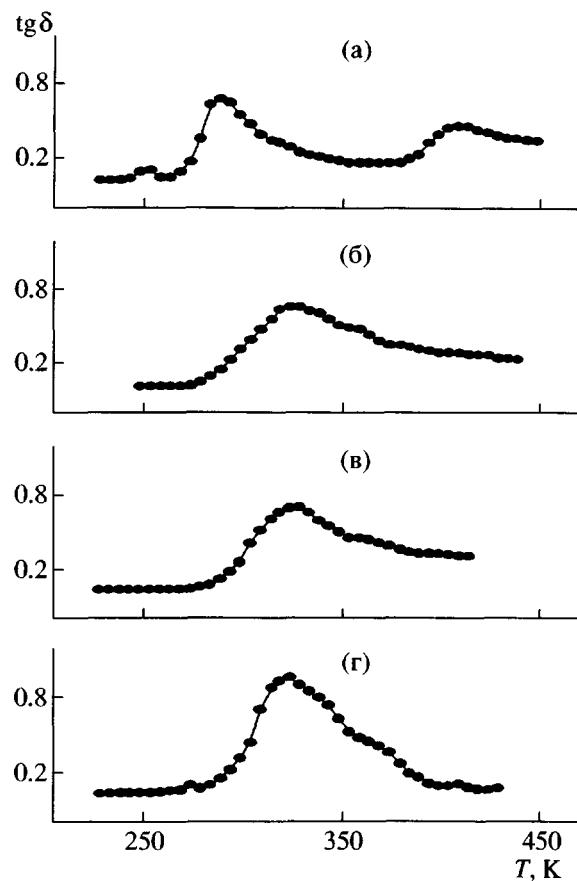


Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % при [МЭГ] = 0 (а), 3.5 (б), 5 (в) и 10 мас. % (г).

ла – диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ). Значения концентраций кинетических параметров и соответствующие величины релаксационных характеристик для модифицированных полу-ВПС представлены в табл. 2.

Как следует из рис. 6 и табл. 2, изменение кинетических параметров формирования системы в присутствии МЭГ не приводит к значительным изменениям температур стеклования ($T_c = 323–330$ К), но увеличение концентрации катализатора (кривая 2) и введение сшивающего агента (кривая 4) вызывают повышение механических потерь в области релаксационного перехода и при более высоких температурах. Однако во всех случаях на температурной зависимости $\text{tg}\delta$ наблюдается один релаксационный переход. Таким образом, изменение кинетических условий не меняет фазовую структуру полу-ВПС, формирующуюся при введении МЭГ, в то время как для

Таблица 2. Параметры релаксационных переходов полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % с 5 мас. % МЭГ, формирующихся при различных кинетических условиях

[Кат] × 10 ⁵ , моль/л	[I] × 10 ² , моль/л	[ДМЭГ], моль/л	T _c , К	tg δ _{max}
0.3	1	—	328	0.70
0.7	1	—	323	0.99
0.3	5	—	328	0.77
0.3	1	0.22	330	1.08

несовместимых систем, в которых в течение реакции происходит фазовое разделение, обнаружено значительное влияние кинетики формирования на вязкоупругие свойства [9, 10].

Исследование вязкоупругого поведения модифицированных полу-ВПС при изменении соотношения компонентов в системе показало (рис. 2д), что при введении 5 мас. % МЭГ в формирующуюся полу-ВПС с соотношением компонентов ПУ : ПС = 70 : 30, 50 : 50 и 30 : 70 мас. % на температурной зависимости tg δ исчезают два четких максимума, наблюдавшиеся для исходных полу-ВПС соответствующего состава (рис. 2а, кривые 1–3); также появляется один релаксацион-

ный максимум (рис. 2д, кривые 1–3), температурное положение которого и высота строго зависят от соотношения компонентов в полу-ВПС. Так, повышение содержания жесткого ПС-компонента в модифицированных полу-ВПС увеличивает T_c почти на 50 градусов с 328 К для ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % (рис. 2д, кривая 1) до 375 К для ПУ : ПС = 30 : 70 мас. % (рис. 2д, кривая 3), т.е. температура перехода зависит от массового содержания компонентов, что в свою очередь подтверждает образование совместимой системы [1].

Таким образом, введение МЭГ в полу-ВПС приводит к наиболее эффективной совместимости компонентов, о чем свидетельствует формирование стабильной однофазной системы при изменении содержания МЭГ в системе, соотношения компонентов ПУ : ПС и кинетических условий формирования модифицированной полу-ВПС. Это может быть результатом образования либо термодинамически совместимой системы, либо привитой ВПС [26].

Результаты исследования вязкоупругих свойств полу-ВПС на основе ПУ и ПС, модифицированных добавками, которые способствуют совместимости полимерных компонентов, показали, что в зависимости от химической природы добавок, наблюдается различное их влияние на структуру образующегося материала. Эффект компатibilизации можно оценить в результате изучения релаксационного поведения модифицированных двухфазных систем, а именно, по изменению положений и высоты tg δ_{max} на температурной зависимости механических потерь. Наличие одного релаксационного перехода указывает на образование либо термодинамически совместимой однофазной системы, либо система сохраняет двухфазное состояние, но размеры образующихся доменов слишком малы.

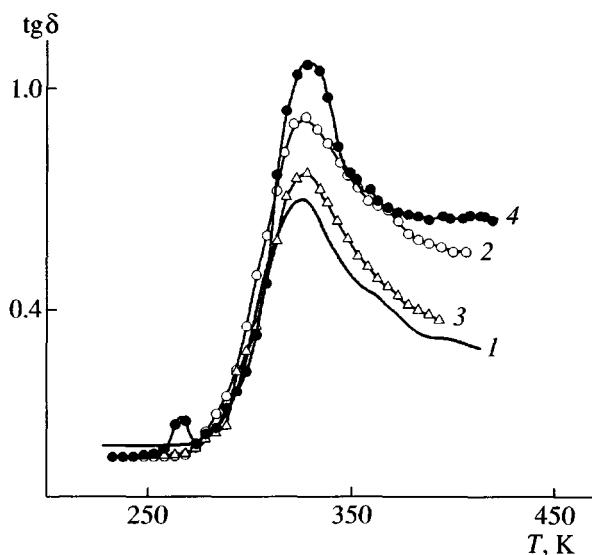


Рис. 6. Температурные зависимости tgδ для полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. %, формирующихся в присутствии 5 мас. % МЭГ при различных концентрациях катализатора, инициатора и сшивающего агента. [Катализатор] × 10⁵ = 0.3 (1, 3, 4) и 0.7 моль/л (2); [I] × 10² = 1 (1, 2, 4) и 5 моль/л (3); [ДМЭГ] = 0.22 моль/л (4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
2. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и их композиций. М.: Химия, 1978.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Perez J. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 102.

5. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
6. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986.
7. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
8. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. // Докл. АН УССР. Б. 1988. № 5. С. 52.
9. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 610.
10. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 652.
11. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Дацко П.В., Маслак Ю.В. // Механика композ. материалов. 1987. № 6. С. 1082.
12. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Росовицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 649.
13. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. // IPNs Around the world. Science and Engineering / Ed. by Kim S.C., Sperling L.H. New York: Wiley, 1997. P. 75.
14. Lipatov Yu.S. Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
15. Wang M.W., Lee C. T., Lin M.S. // Polym. Int. 1997. V. 44. № 4. P. 503.
16. Lin M.S., Liu C. C. // Polym. Int. 1999. V. 48. № 2. P. 137.
17. Sanchez M.S., Ferrer G.G., Cabanilles C.T., Meseguer Duena M.M., Pradas M.M., Gomez Riballes J.L. // Polymer. 2001. V. 42. № 15. P. 10071.
18. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Babkina N.V. // J. Polym. Mater. 2001. V. 18. № 2. P. 201.
19. Alekseeva T.T., Lipatov Yu.S., Babkina N.V. // Macromol. Symp. 2001. V. 164. № 2. P. 91.
20. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Kosyanchuk L.F., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // Polymer. 1999. V. 40. № 25. P. 7083.
21. Hourston D.J., Schafer F.U. // IPNs Around the World. Science and Engineering / Ed. by Kim S.C., Sperling L.H. New York: Wiley, 1997. P. 155.
22. Lorenzo M.L., Frigione M. // J. Polym. Eng. 1997. V. 17. № 6. P. 429.
23. Hermes H.E., Higgins J.S. // Polym. Sci. Eng. 1998. V. 38. № 3. P. 847.
24. Hsieh K.H., Han J.L., Fu S.C. // Polymer. 2001. V. 42. № 6. P. 2491.
25. Song M., Hourston D.J., Schafer F.U. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 79. № 5. P. 1958.
26. Алексеева Т.Т., Грищук С.И., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 461.
27. Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981.
28. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 910.
29. Липатов Ю.С., Шилов В.В. // Композиционные полимерные материалы. 1981. № 11. С. 55.
30. Hourston D.J., Schafer F.U., Gradwell H.S., Song M. // Polymer. 1998. V. 39. № 23. P. 5609.
31. Алексеева Т.Т., Грищук С.И., Липатов Ю.С., Бабкина Н.В., Яровая Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1237.
32. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Игнатова Т.Д., Кузьмина Г.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 139.

Specific Features of Viscoelastic Behavior of Polyurethane- and Polystyrene-Based Interpenetrating Polymer Networks Formed in the Presence of Compatibilizing Additives

N. V. Babkina, Yu. S. Lipatov, and T. T. Alekseeva

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

Abstract—The viscoelastic properties of the initial semi-interpenetrating polymer networks based on crosslinked polyurethane and linear polystyrene and also networks formed in the presence of compatibilizing additives (oligobutadienediol rubber, oleic acid, oligourethane dimethacrylate, and ethylene glycol monomethacrylate) are studied by the method of dynamic mechanical analysis. The initial polymer networks are shown to be characterized by two mechanical loss regions and represent two-phase systems within a wide composition range. The action of compatibilizing additives introduced during the formation of the systems in question is estimated according to the change in the positions and heights of relaxation maxima on the curve representing the mechanical losses as a function of temperature. Depending on the chemical nature, the studied additives exert different types of influence on the viscoelastic properties of the resultant material.