

УДК 547.912.4 : 547.914

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК

Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева

Описаны методы получения взаимопроникающих сеток и их свойства. Приведены данные об эффективной плотности узлов во взаимопроникающих сетках, зависимости их вязкоупругих характеристик от температуры, соотношения исходных компонентов и способа получения. Описаны результаты исследования морфологии и прочностных механических показателей. Охарактеризовано влияние неорганического наполнителя, предварительно введенного в одни из составляющих, на физико-химические свойства взаимопроникающих сеток.

Библиография — 35 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	138
II. Методы получения взаимопроникающих сетчатых полимеров	139
III. Эффективная плотность узлов сетки в образцах ВПС	140
IV. Влияние температуры на вязкоупругие характеристики ВПС	142
V. Прочностные механические характеристики	146
VI. Структура	147
VII. Калориметрическое и спектроскопическое изучение	149
VIII. Наполненные ВПС	149

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов модификации свойств полимеров является получение смесей, так как смешение разнородных по своим свойствам полимеров позволяет получать материалы, сочетающие в себе свойства всех компонентов смеси.

Особое место среди работ, посвященных исследованию полимерных смесей, занимает появившийся в последние годы ряд сообщений¹⁻¹⁵, касающихся получения и исследования свойств взаимопроникающих сеток (ВПС). ВПС представляют собой сложную систему, состоящую из двух или более трехмерных сетчатых полимеров, химически не связанных, но неразделимых из-за механического переплетения цепей, вызванного условиями их получения.

В настоящее время получены ВПС на основе аналогичных¹ или родственных по химическому строению полимеров³, а также на основе совершенно различных по химическому строению и по способу получения систем⁶⁻⁸. Таким образом, получение ВПС можно считать новым методом «смешения» не только заведомо несовместимых полимеров, но и сетчатых, что позволяет модифицировать свойства последних. Получение ВПС на основе самых различных по химическому строению полимеров является особенно перспективным, так как комбинирование таких полимеров должно дать материалы с широким диапазоном свойств.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВПС

ВПС могут быть получены двумя методами. Первый метод состоит в следующем. Готовый сетчатый полимер (первая сетка) подвергают набуханию в жидком полимере или олигомере, способном к последующему отверждению с образованием сетки (вторая сетка) другой химической природы (см. рис. 1). При этом химическое взаимодействие между цепями обоих сетчатых полимеров не может иметь места, что предопределяет только механическое переплетение разнородных цепей.

Таким образом были получены ВПС на основе полиэтилакрилата и полистирола². Сшитый полиэтилакрилат (сетка 1) получали методом фотополимеризации в присутствии перекиси бензоила и сшивающего агента — диэтиленгликольдиметакрилата. Затем готовые пластиинки сшитого по-

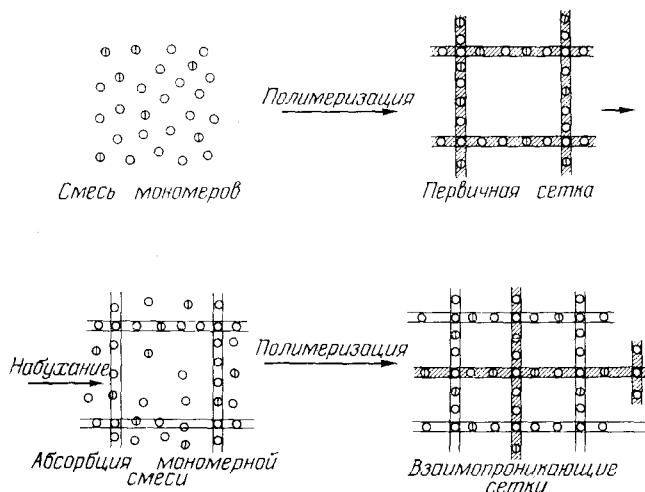


Рис. 1. Схема получения ВПС по первому способу

лиэтилакрилата подвергали набуханию в стироле с добавлением указанного инициатора и сшивающего агента с последующей фотополимеризацией и получением сшитого полистирола (сетки 2), внедренного в сетку 1. Подобным образом были получены ВПС на основе полиэтилакрилата и полиметилметакрилата (сшивающий агент — тетраэтиленгликольдиметакрилат^{3, 4, 12}, полистирола и полибутиадиена¹⁵, а также ВПС на основе со-полимера стирола с дивинилбензолом¹). В последнем случае ВПС получали следующим образом: получали сначала сополимер стирола с дивинилбензолом в присутствии перекиси бензоила (первичная сетка). Затем образцы первичной сетки подвергали набуханию в смеси стирола с дивинилбензолом с последующей полимеризацией. В результате получали вторичную сетку, внедренную в матрицу первичной сетки той же природы.

Второй метод получения ВПС заключается в одновременном сшивании двух различных полимеров, предварительно смешанных в одном растворителе или в сусペンзии. При этом полимеры подбираются таким образом, чтобы обеспечить независимое друг от друга формирование сетчатых структур и исключить химическое взаимодействие между разнородными цепями.

Этот способ был использован Фришем с сотр.⁶⁻¹⁰. Они получали ВПС, состоящие из полиуретана на основе толуилендиизоцианата, полиокси-пропиленгликоля и полиакрилата, полиуретана и полибутиадиенстирола,

полиуретана и полихлорпрена. 50%-ные водные эмульсии указанных полимеров, содержащие также сшивающий агент и стабилизатор, энергично перемешивались в течение часа. Затем из полученной композиции отливали пленки и отверждали при определенной температуре.

Первый способ получения ВПС представляется более перспективным, чем второй, по следующим соображениям. Во-первых, этот метод позволяет получить более равномерное распределение разнородных цепей друг относительно друга. Во-вторых, этим способом можно получать ВПС на основе одной и той же пары полимеров, но в зависимости от того, какая из составляющих сеток получена первой, свойства ВПС могут изменяться в широких пределах. Это было показано на примере ВПС, состоящей из сшитого полиэтилакрилата (сетка 1) и сополимера стирола с метилметакрилатом (сетка 2)¹². Если сетка 1 синтезирована в первую очередь, а затем она подвергается набуханию в мономере, служащем заготовкой для второй сетки, то свойства образующейся ВПС значительно отличаются от «обратной» ВПС, при получении которой была синтезирована в первую очередь сетка 2. Свойства таких сеток мы рассмотрим в одном из последующих разделов.

III. ЭФФЕКТИВНАЯ ПЛОТНОСТЬ УЗЛОВ СЕТКИ В ОБРАЗЦАХ ВПС

Одной из основных характеристик структуры сетчатого полимера является эффективная плотность узлов сетки. Поэтому для описания свойств ВПС прежде всего необходимо определить указанный параметр и сравнить его с плотностью узлов в индивидуальных сетчатых полимерах.

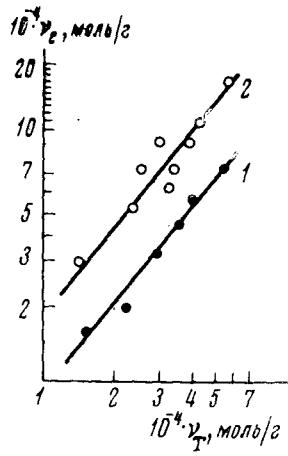


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость v_e от v_T для первичной сетки (1) и ВПС на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (2)

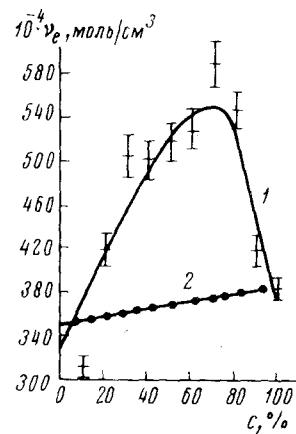


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины эффективной плотности сшивки ВПС от концентрации поликарилата c : 1 — экспериментальная кривая, 2 — теоретическая

Шибаяма и Сузуки провели такое исследование на ВПС, состоящих из сополимеров стирола с дивинилбензолом¹. ВПС были получены по описанному выше первому способу. Соотношение W_2/W_1 меняли от 1 до 2 (W_1 — вес первичной сетки, W_2 — вес вторичной сетки). Эффективную

плотность сетки v_e определяли по уравнению

$$v_e = E/3dRT,$$

где E — модуль высокой эластичности, d — плотность образца. Величину v_e сравнивали с v_t — плотностью сетки, рассчитанной на основании соотношения мономеров в первичной и вторичной сетках. На рис. 2 представлена зависимость v_e от v_t для первичной сетки (прямая 1) и ВПС (прямая 2). Как видно, значения v_e для ВПС выше, чем для первичной сетки, что, по мнению Шибаяма и Сузуки, связано главным образом с увеличением количества механических зацеплений при взаимопроникновении двух сеток. Для указанных образцов проведено также исследование набухания в толуоле и ацетоне. Установлено, что величина набухания образцов ВПС меньше, чем сетки индивидуального полимера, а это подтверждает полученные данные по увеличению v_e для случая ВПС. Аналогичные результаты получены Милларом¹¹ для той же системы.

Фриш и сотр.^{6, 8, 10} изучали плотность сшивки ВПС, полученных в результате комбинирования химически различных полимеров различного химического строения. Значение v_e они определяли по соотношению Клаффа — Глэдинга¹⁶:

$$v_e = \frac{2}{3} \frac{h_0 S}{3A_0 RT},$$

где h — высота набухшего, недеформированного образца полимера, используемого для опытов в виде цилиндра; A_0 — площадь поперечного сечения образца; S — наклон прямой зависимости величины сжатия образца от напряжения, приложенного к нему; R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Фриш предполагает, что если v_e для ВПС выше, чем среднее арифметическое, рассчитанное по соотношению исходных полимеров, то должна быть взаимопроницаемость сеток, т. е. он считает v_e ВПС показателем степени взаимопроницаемости сеток. ВПС рассматривается как система, состоящая из трех фаз: сетки 1, сетки 2 и переходной области 3. Общая плотность сетки такой системы определяется как

$$v_e = \Phi_1 (v_e)_1 + \Phi_2 (v_e)_2 + \Phi_3 [(v_e)_1 + (v_e)_2],$$

где $(v_e)_1$ и $(v_e)_2$ — плотность сетки индивидуальных полимеров, Φ — объемная доля i -той области; $\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 = 1$. Если при этом $\Phi_1 = \Phi_2$, то $v_e = [(v_e)_1 + (v_e)_2] \cdot (1 + \Phi_3)/2$, и поэтому $\Phi_3 = [v_e - (v_e)_0]/(v_e)_0$, где $(v_e)_0$ — плотность сшивки системы при отсутствии взаимопроницаемости, равная среднему арифметическому значению v_e для индивидуальных компонентов в системе ВПС. Таким образом, Φ_3 характеризует степень взаимопроницаемости. В табл. 1 приведены величины v_e для ВПС и индивидуальных компонентов, полученные Фришем и сотр.⁶ В ряде случаев $\Phi_3 > 0$, что говорит о взаимопроницаемости, но для системы полиуретанполибутиадиенстиrol $\Phi_3 < 0$, так как $v_e < (v_e)_0$. Этот факт объясняется пластифицирующим эффектом, который оказывает полибутиадиенстиrol на сетку полиуретана. Данные по набухаемости показали также, что ВПС, состоящая из полиуретана и полибутиадиенстиrolа, набухает значительно больше, чем индивидуальные полимеры. Это подтверждает наблюдаемый эффект уменьшения v_e ВПС по сравнению с v_e составляющих компонентов.

Интересные результаты при изучении зависимости плотности сшивки от состава ВПС получены Фришем⁶ для системы полиуретан — поликарилат (рис. 3). Как видно, наблюдается экстремальная зависимость

ТАБЛИЦА 1
Плотности сшивки (v_e) ВПС и индивидуальных компонентов

Система	$10^4 \cdot v_e$, моль/см ³	Φ_s , %	Система	$10^4 \cdot v_e$, моль/см ³	Φ_s , %
Полибутиленстирол	0,094	—	Полиуретан+полиакрилат	0,392	9,5
Полиакрилат	0,385	—	Полиуретан+полибутиленстирол	0,055	—
Полиуретан	0,350	—	Полиуретан+полихлорпрен	0,390	21,9
Полихлорпрен	0,306	—	Полиакрилат+полибутиленстирол	0,342	42,5

плотности сшивки ВПС от содержания в ней полиакрилата. Максимум v_e наблюдается при 70%-ном содержании полиакрилата. Абсолютные значения плотностей сшивки значительно выше, чем рассчитанные по стехиометрическому составу ВПС. Более подробно эта система будет рассмотрена ниже при описании механических свойств ВПС.

IV. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВПС

Значительная часть исследований по ВПС посвящена изучению механических характеристик и зависимости их от температуры. Такой подход позволяет получить данные о температурных переходах в ВПС, а также некоторые сведения о совместимости компонентов в них.

Для системы ВПС, состоящей из полиэтилакрилата и полиметилметакрилата исследована зависимость модуля упругости от температуры⁵ и обнаружена одна широкая область перехода; при дилатометрических исследованиях обнаружена также одна температура стеклования. Для этой же системы получены кривые зависимости модуля упругости при растяжении в условиях ползучести⁶. Обнаружено существование одной широкой области перехода. Показано, что для ВПС расширяется область дисперсии модуля упругости. На основании полученных результатов для указанной системы Сперлинг делает предположение о том, что полиэтил- и полиметилметакрилат являются частично совместимыми компонентами при образовании ВПС.

При исследовании релаксационных свойств смесей полимеров, например, смеси поливинилхлорида и каучука СКН-40 (процентное соотношение 50 : 50¹⁷) также обнаружили одну широкую область перехода.

В отличие от указанной выше системы, ВПС на основе полиэтилакрилата и полистирола² проявляют другие свойства: на кривой зависимости модуля упругости от температуры наблюдается 2 перехода: один (при температуре -16°C) соответствует полиэтилакрилату, второй (при температуре 75°C) — полистиролу. Существование двух температур стеклования ясно указывает на образование в ВПС этого типа двух полимерных фаз. Следует отметить, что температуры переходов не соответствуют T_{ct} гомополимеров, на основе которых получена ВПС: T_{ct} полиэтилакрилата равна -22°C , T_{ct} полистирола $= 100^\circ\text{C}$. Это связано, по мнению авторов, с неполным фазовым разделением и существованием переходной области в ВПС.

Интересные результаты по температурной зависимости модуля упругости E получены Сперлингом для ВПС на основе кристаллизующегося гомополимера — полибутиленена (ПБ) и некристаллизующегося — полистирола (ПС) (серия образцов ВПС₁)^{15, 18}. Образцы второй серии

(ВПС₂) получены на основе некристаллизующегося ПБ и ПС. Зависимость E от температуры для обоих серий ВПС представлена на рис. 4. Как видно, в ВПС₁ наблюдаются две области переходов, причем T_{ct} , соответствующая ПБ, в ВПС выше, чем гомополимера (ПС), а T_{cr} , соответствующая ПС в ВПС, ниже, чем T_{ct} чистого ПС. Аналогичные результаты были получены, как отмечалось, для ВПС на основе ПС и полиакрилата.

Попутно отметим, что сдвиг максимумов навстречу друг другу в двухкомпонентных системах наблюдали при исследовании методом диэлектрических потерь полимеров, наполненных полимерными наполнителями¹⁹, что объясняется взаимным влиянием компонентов на молекулярную подвижность цепей полимеров.

Что касается ВПС на основе кристаллизующегося ПБ, то, как видно из рис. 4а, для образцов ВПС₁ кристаллизация в исследованном интервале температур не наблюдается. Для этих образцов заметно только более резкое падение модуля с температурой, чем для ВПС₂. Области переходов шире в ВПС₂, чем в ВПС₁. На основании представленных данных Сперлинг предлагает оценивать степень несовместимости. Он вводит понятие о «числе несовместимости» (ч. н.), которое определяется из формулы кривой модуль — температура. Уравнение для расчета ч. н. записывается следующим образом:

$$\text{ч. н.} = 1 - \frac{X_1^{-1} + X_3^{-1}}{2X_2^{-1}},$$

где $X = d(\lg E)/dT$, индексы «1» и «3» соответствуют двум температурным областям переходов, индекс «2» — плато между переходами.

Значение ч. н. изменяется в интервале от 0 до 1; ч. н. = 0 для совместной системы, ч. н. = 1 для несовместимой. В табл. 2 приведены вели-

ТАБЛИЦА 2

Число несовместимости для ВПС₁ и ВПС₂

ВПС	Содержание стирола, %	ч. н.	ВПС	Содержание стирола, %	ч. н.
ВПС ₁	61,6 75,7	0,81 0,90	ВПС ₂	56,9 72,4	0,62 0,65

чины ч. н. для ВПС₁ и ВПС₂; видно, что компоненты ВПС₁ более несовместимы, чем компоненты ВПС₂. Это связано с тем, что ПБ, входящий в ВПС₁, кристаллизуется; возможность кристаллизации или возрастания степени упорядоченности в ВПС₁ способствует увеличению ч. н.

В работе¹³ исследованы вязкоупругие характеристики ВПС на основе полиэтилакрилата (ПЭА) и сополимера стирола с метилметакрилатом (СТ+ММА). Сшивающий агент — тетраэтиленгликольдиметакрилат. Такая система выбрана авторами по следующим соображениям. ПС и ПММА химически различные и несовместимые полимеры, ПЭА и ПММА, как уже отмечалось выше, частично совместимы. Предполагается, что ВПС на основе ПЭА и сополимера (СТ+ММА) будут значительно отличаться по степени совместимости в зависимости от состава. Еще одна причина выбора этой системы состояла в том, что ПС и ПММА имеют близкие значения T_{ct} (100 и 105°C, соответственно). Следовательно, их сополимер будет иметь близкую температуру стекловидения, что упрощает анализ экспериментальных результатов. Были получены образцы ВПС с различным содержанием ММА в сополимере, а

также с различным соотношением составляющих полимеров, что позволило получить образцы с различными свойствами. Для указанных ВПС получены зависимости компонентов комплексного модуля упругости от температуры. Рис. 5а дает такие зависимости для ВПС на основе ПЭА и ПС. Как для действительной части комплексного модуля (E'), так и для мнимой его части (E''), наблюдаются две области переходов. При этом переход, соответствующий ПЭА, выше на 10° , чем для гомополиме-

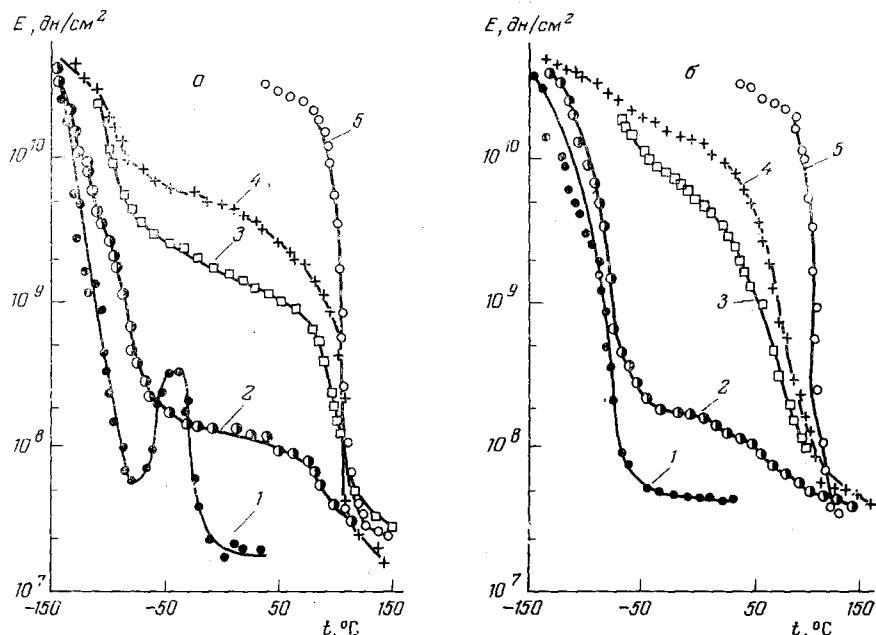


Рис. 4. Зависимость модуля упругости от температуры для ВПС₁ (а) и ВПС₂ (б), содержащих различное количество полистирола. а: 1 — 0; 2 — 24,4; 3 — 61,6; 4 — 75,7; 5 — 100% ПС; б: 1 — 0; 2 — 25,6; 3 — 56,9; 4 — 72,4; 5 — 100% ПС

ра ПС. Это свидетельствует, по мнению Сперлинга, о некоторой совместимости на молекулярном уровне. Для ВПС на основе ПЭА и сополимера (СТ+ММА) в сополимере расширяется пик на кривой зависимости E'' от температуры и постепенно исчезает второй переход. Для ВПС на основе ПЭА и ПММА имеется только один переход на кривой зависимости E' и E'' от температуры (рис. 5б), захватывающий интервал температур около 100°C ; эти данные подтверждают сделанный ранее вывод о совместимости этой системы.

Рассмотрение зависимости компонентов комплексного модуля от температуры для ВПС с различным содержанием эластомерной компоненты (ПЭА) (см. рис. 6а, б) показывает, что при большом содержании ПЭА (рис. 6а) величина E' резко падает после низкотемпературного перехода, при невысоком же содержании ПЭА величина E' изменяется мало с температурой (рис. 6б). На основании этого Сперлинг делает вывод о непрерывности эластомерной фазы в первом случае и пластической — во втором.

Автор¹³ показал также, что величины компонентов комплексного модуля упругости и характер их изменения с температурой зависят от способа синтеза ВПС. Представленные на рис. 5, 6 экспериментальные результаты относятся к ВПС, в которых эластомерная часть синтезирована первой, а затем в ней (после набухания мономерной смеси) поли-

меризуется вторая сетка. Но если синтезировать прежде вторую сетку, а затем в ней заполимеризовать первую сетку (ПЭА), то для такой «обратной» сетки наблюдается другая зависимость модуля при изменении температуры. Оказалось, что «обратная» ВПС более жесткая, чем ВПС, полученная по первому варианту, что свидетельствует о непрерывности фазы ПС в этой сетке.

Таким образом, исследование вязкоупругих свойств рассмотренных систем показало следующее: ВПС на основе ПЭА и ПС практически несовместимы, а ВПС, состоящие из ПЭА и ПММА, обладают способностью смешиваться в значительной мере. Меняя соотношение компо-

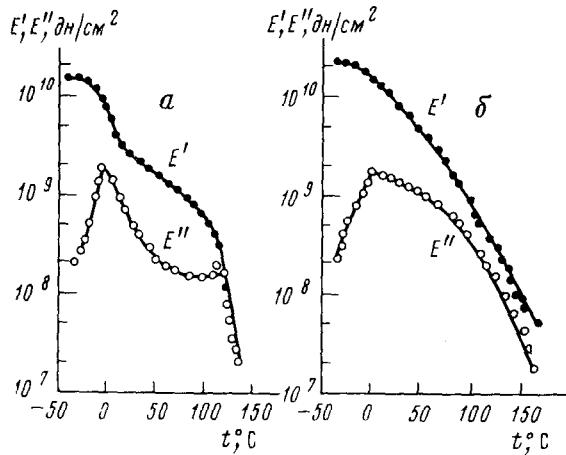


Рис. 5. Зависимости E' и E'' от температуры для ВПС на основе ПЭА и ПС (а) и на основе ПЭА и ПММА (б). а — 48,8% ПЭА+51,2% ПС; б — 47,1% ПЭА+52,9% ПММА

нентов и содержание ПММА в ВПС, получают материалы с различной степенью совместимости.

Фриш при исследовании вязкоупругих свойств ВПС на основе полиуретана и полиакрилата попытался применить к полученным результатам одну из моделей Такаянаги²⁰, развитую для смесей полимеров. При этом полиакрилат рассматривается как матрица, в которой диспергирован полиуретан. Используемое автором уравнение имеет вид:

$$E^* = \lambda \left(\frac{\psi}{E_{\text{ПУ}}^*} \cdot \frac{1-\psi}{E_{\text{ПА}}^*} \right)^{-1} + (1-\lambda) E_{\text{ПА}}^*$$

где E^* , $E_{\text{ПУ}}^*$, $E_{\text{ПА}}^*$ — комплексные модули ВПС, полиуретана и полиакрилата соответственно. Величины ψ и λ связаны соотношением $\psi\lambda=\Phi_{\text{ПУ}}$, где $\Phi_{\text{ПУ}}$ — объемная доля полиуретана в ВПС. Наиболее близкое соответствие экспериментальным данным получается, если $\lambda=9,45$ и $\psi=0,667$, что соответствует процентному соотношению ПА:ПУ=70:30; $\lambda=0,620$ и $\psi=0,806$, что соответствует соотношению ПА:ПУ=50:50; $\lambda=0,88$, и $\psi=0,795$, что соответствует соотношению ПА:ПУ=30:70. Оказалось, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются одной из моделей, развитой для смесей полимеров.

Сперлинг и сотр.¹³ также показали, что экспериментальные данные по вязкоупругим свойствам ВПС удовлетворительно описываются моделью Бауэра²¹, которая является по существу модифицированной моделью Такаянаги²⁰. Применимость механических моделей, развитых для

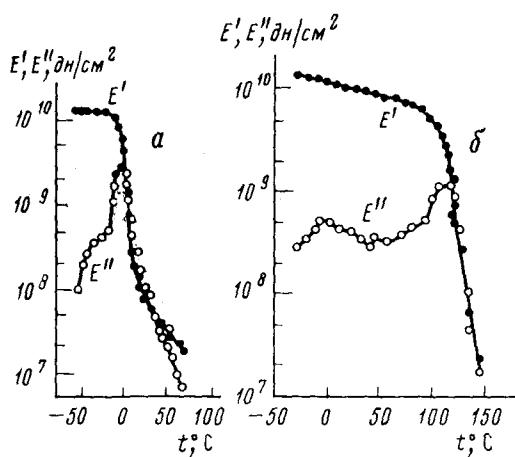


Рис. 6

Рис. 6. Температурные зависимости E' и E'' для ВПС, состоящей из 74,4% ПЭА и 25,6% ПС (а) и 23,9% ПЭА и 76,1% ПС (б)

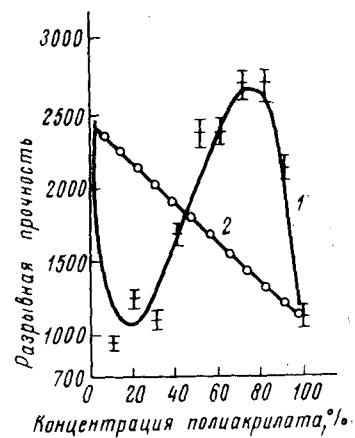


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость разрывной прочности ВПС на основе полиуретана и полиакрилата от содержания последнего. 1 — эксперимент, 2 — расчет

смесей полимеров при условии, что один полимер является матрицей, а другой диспергирован в ней, еще раз косвенно свидетельствует о том, что ВПС представляет собой двухфазную систему.

V. ПРОЧНОСТНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При получении ВПС важно сравнить их механические прочностные показатели с таковыми для индивидуальных полимеров, а также необходимо проследить изменение прочностных показателей в зависимости от соотношения исходных сетчатых полимеров.

Исследование прочностных свойств ВПС на основе кристаллизующегося (BPC_1) и некристаллизующегося (BPC_2) полибутиадиенов и полистирола¹⁸ показало, что ВПС при небольшом содержании ПС ведет себя как усиленный эластомер, проявляя высокую прочность и удлинение. При возрастании содержания ПС прочность увеличивается и при 50%-ном содержании становится в 10 раз выше, чем для сшитого полибутиадиена. Величина максимального удлинения при разрыве также выше для ВПС, чем для сшитого полибутиадиена. По прочностным свойствам ВПС сравнимы с блокосополимером стирола и бутадиена, но значительно превосходят статистические сополимеры полибутиадиенстирола. Что касается прочностных свойств BPC_1 и BPC_2 , то прочность BPC_1 несколько выше, что обусловлено способностью полибутиадиена в ВПС₁ кристаллизоваться при растяжении. Прочность на удар ВПС с большим содержанием ПС в четыре раза выше, чем привитого сополимера этой же природы, и в 15 раз больше, чем для гомополимера ПС.

ВПС на основе ПЭА и сополимера (СТ+ММА)¹³ изменяют свои прочностные свойства в зависимости от того, какая сетка была получена первой. Прочность «обратной» ВПС (когда сополимер получен первым) значительно выше, чем «прямой» ВПС, но максимальное удлинение при разрыве больше для «прямой» ВПС. ВПС этого типа, содержащие большую часть сополимера, практически не изменяют своих свойств при изменении состава сополимера, т. е. при изменении соотношения в нем СТ и MMA. Причины описанного поведения ВПС интерпретируют-

ся исследователями на основании характера морфологии сеток, как будет описано ниже.

Фриш и сотр.^{6, 8} получили ряд ВПС, прочностные характеристики которых, как правило, были промежуточными между характеристиками составляющих сеток. В большинстве случаев экспериментальные величины прочности и максимального удлинения были меньше, чем теоретически рассчитанные по составу. Исключение составляет ВПС на основе полиуретана и полиакрилата. Экспериментальная прочность этой ВПС выше, чем расчетная, и практически равна прочности чистого полиуретана. ВПС же на основе полидиметилсолоксана и полиакрилата обладает большей прочностью, чем каждый из составляющих ее полимеров.

Неожиданное изменение прочностных свойств наблюдалось для ВПС на основе полиуретана и полиакрилата в зависимости от содержания в ней второго полимера (рис. 7): при 10% ПА наблюдается минимальное значение прочности, а максимальное — при 75% ПА. Эта максимальная величина значительно выше прочности чистого полиуретана. Фриш объяснил этот факт следующим образом. Минимум прочности, как предполагается, обусловлен уменьшением концентрации водородных связей благодаря введению менее полярного ПА, который действует в этом случае подобно пластификатору. Далее прочность повышается благодаря возрастанию числа захлестов (заселений) в ВПС, которые как бы преодолевают уменьшение концентрации водородных связей. При 75%-ном содержании ПА предполагается максимум захлестов. Это подтверждается максимумом плотности сшивки при 70%-ном содержании ПА (см. рис. 3). Далее плотность сшивки уменьшается и соответственно падает прочность. Благодаря полиуретану, эта ВПС обладает большой способностью к растяжению; в большинстве случаев величины максимального удлинения при разрыве, определенные экспериментально, больше теоретически рассчитанных.

Отмеченная выше немонотонность в изменении прочностных свойств и плотности сшивки наблюдалась при изучении свойств полиуретанов, наполненных неорганическими наполнителями (аэросилом и сажей) в зависимости от содержания последнего²². В исследуемом Фришем случае полиакрилат можно, как мы полагаем, рассматривать как полимерный наполнитель для полиуретана в ВПС этой природы. Рассмотрение свойств ВПС как систем полимер — полимерный наполнитель является весьма плодотворным¹⁴. Детально мы остановимся на этом вопросе при обсуждении свойств наполненных ВПС.

VI. СТРУКТУРА

Электронно-микроскопическое исследование морфологии ВПС различной природы, проведенное Фришем и сотр., а также Сперлингом и сотр.^{12, 16}, подтверждает сделанные на основании исследований вязкоупругих свойств выводы о наличии двух полимерных фаз в сетках такого рода.

Фриш и сотр.^{6, 8} исследовали методом электронной микроскопии ВПС на основе полиакрилата и полиуретана. Они получили микрофотографии как индивидуальных полимеров, так и ВПС с различным соотношением полимеров в них. На микрофотографиях, полученных для индивидуальных полимеров, не обнаружено четко выраженных структур; на микрофотографиях для ВПС обнаружены области с различной оптической плотностью, что позволило авторам сделать вывод о наличии двух фаз, относящихся к индивидуальным компонентам, составляющим ВПС. Кроме того, показано, что при соотношении ПА : ПУ = 70 : 30 и 50 : 50 в матрице ПА внедрены области второй полимерной фазы — по-

лиуретана. При этом расстояние между областями ПУ уменьшается при соотношении ПА : ПУ = 50 : 50, а при ПА : ПУ = 30 : 70 матрицей уже является ПУ, в которую внедрены области ПА, т. е. происходит инверсия. Именно при последнем соотношении полимеров наблюдается минимум на кривой зависимости прочности от концентрации ПА в ВПС (см. рис. 7). Увеличение содержания «жесткой» фазы (в данном случае ПА) ведет сначала к возрастанию прочности, как уже отмечалось ранее, и максимуму ее при ПА : ПУ = 70 : 30. К сожалению, авторы не получили микрофотографий ВПС при больших соотношениях ПА : ПУ, и поэтому нельзя провести дальнейшее сопоставление механических характеристик с морфологией ВПС.

Сперлинг провел электронно-микроскопическое исследование ультратонких срезов ВПС на основе ПЭА и сополимера стирола с метилметакрилатом¹³. На микрофотографиях образцов ВПС обнаружена сложная клеточная структура с размерами клеток ~1000 Å, причем внутри клеток видна тонкая структура с размерами областей ~100 Å. При этом для ВПС, состоящих из равных количеств ПЭА и ПС, границы клеток составляют ПЭА, а внутриклеточная область заполнена ПС. В случае ВПС, состоящих из равных количеств ПЭА и сополимера (СТ + + ММА), при увеличении содержания MMA в сополимере границы клеток становятся менее выраженным и возрастают размер областей тонкой структуры. При полной замене звеньев ПС на ПММА на микрофотографиях не обнаружено клеточной структуры, но система двухфазная: видны области ПММА и ПЭА. При соотношении ПЭА: (сополимер СТ + + ММА) = 75 : 25, т. е. для эластомерных ВПС, авторы наблюдали две полимерные фазы. Вначале, когда в ВПС входит чистый ПС, размеры его областей изменяются в пределах 800—1500 Å, а частицы ПЭА составляют 100 Å в диаметре. При введении звеньев ПММА частицы сополимера уменьшаются до размеров 200—750 Å, а в случае ВПС, состоящей из 75% ПЭА и 25% ПММА, наблюдается тонкая дисперсия частиц ПЭА в ПММА; клеточной структуры не наблюдается. Для ВПС с соотношением ПЭА : ПС (или сополимер) = 25 : 75 различие в морфологии небольшое в зависимости от содержания в ВПС ПС или сополимера с переменным количеством ПММА. Клеточная структура выражена значительно меньше, чем в предыдущих случаях. Не меняются практически и прочностные показатели в последнем случае, как отмечалось выше.

Для рассмотренных ВПС характерно следующее: во всех случаях ПЭА, т. е. полимер, сформированный первым, является матрицей, в которой вкраплены частицы второй полимерной фазы. Для обратных же ВПС, т. е. когда ПС, ПММА или их сополимер формируется в первую очередь, матрицей является пластическая полимерная фаза, в которую вкраплены частицы ПЭА средним размером 150 Å. Таким образом, сетка, сформированная первой при получении ВПС, контролирует морфологию ВПС, являясь матрицей в сложной системе. Вместе с тем природа матрицы в ВПС определяет механические, прочностные показатели ВПС. Если матрицей является эластомерная часть — полиакрилат, то такая система деформируется в большей степени, и наоборот, если жесткая часть ВПС — ПС, ПММА или их сополимер — сформирована первой, то такая система деформируется в меньшей степени.

Нужно отметить следующее: при исследовании морфологии полимерных смесей вообще только в некоторых случаях²³ наблюдалась такие небольшие частицы полимерных фаз (100 Å и менее), какие наблюдал Сперлинг для описанных выше ВПС. Это связано со спецификой первого способа получения ВПС, позволяющего уменьшить гетерогенность такой

сложной системы. При втором способе получения ВПС, используемом Фришем и сотр.^{6, 8}, размер областей полимерных фаз значительно больше. Эти результаты подтверждают высказанные выше соображения о преимуществах первого способа получения ВПС.

Таким образом, проведенные морфологические исследования ВПС в совокупности с результатами по определению механических показателей этих полимерных систем свидетельствует о том, что полимерная сетка, являющаяся матрицей в ВПС, определяет ее прочностные показатели. Это было отчетливо показано Сперлингом^{12, 13} при исследовании морфологии, вязкоупругих и других механических свойств ВПС на основе ГЭА и сополимера стирола с метилметакрилатом.

Вместе с тем морфологические исследования ВПС подтверждают выводы о двухфазности этих систем, сделанные на основании изучения вязкоупругих свойств ВПС. Степень гетерогенности ВПС изменяется в зависимости от состава и способа получения. В некоторых случаях, как отмечалось, степень гетерогенности была очень небольшой. Однако, указанные методы исследования не могут дать критерия истинной, термодинамической совместимости компонентов. Изменение же термодинамических функций при смешении сетчатых полимеров практически не исследовано. Есть только некоторые сведения о температурной зависимости теплоемкости для ВПС.

VII. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Фриш приводит результаты исследования ВПС на основе полиуретана и полиакрилата методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); они свидетельствуют о некотором взаимодействии между составляющими полимерами⁶. Значения T_{ct} , определенные методом ДСК, для индивидуальных полимеров полностью совпадали с полученными на основании данных по механической релаксации. Однако, в противоположность результатам исследования динамических механических характеристик ВПС, здесь для ВПС не было обнаружено двух температур стеклования: наблюдали один непрерывный переход. Фриш объясняет это спецификой обоих методов: если при механической релаксации проявляется движение сегментов цепей, то при калориметрических исследованиях следует говорить о движении больших единиц, т. е. всей молекулы или групп молекул. Другими словами, существование одной температуры стеклования, по мнению Фриша, по данным исследований вязкоупругости указывает на совместимость или взаимопроникновение на уровне сегментов, в то время как наличие одного перехода, установленное на основании исследований теплоемкости, характеризует смешение на уровне небольших групп молекул. По нашему мнению, объяснение, данное Фришем, вряд ли может быть признано удовлетворительным. Более вероятно, что такое расхождение в результатах, полученных обоими методами, связано с различной разрешающей способностью используемых методов.

Исследование ВПС на основе полиуретана и полиакрилата методом ИК-спектроскопии⁶ не позволило обнаружить каких-либо новых полос поглощения: обнаружены только полосы, характерные для индивидуальных полимеров. Следовательно, химического взаимодействия между смешанными трехмерными системами нет.

VIII. НАПОЛНЕННЫЕ ВПС

Выше было отмечено, что ВПС целесообразно рассматривать как наполненную полимерным наполнителем систему. Исследование эффективной плотности узлов сетчатых полимеров, наполненных неорганиче-

скими наполнителями, вводимыми в полимер на стадии формирования трехмерной сетки, показало²², что в присутствии развитой поверхности образуется более дефектная сетка, чем при полимеризации в отсутствие наполнителя. Это связано с тем, что сильно развитая поверхность наполнителя на начальной стадии реакции может приводить к возрастанию скорости обрыва реакционных цепей на поверхности, в результате чего частота сетки уменьшается, и сетка становится более дефектной. На глубоких стадиях реакции из-за адсорбции растущих цепей полимера на поверхности наполнителя происходит значительное уменьшение их подвижности, отражающееся как на скорости роста, так и на скорости обрыва. Все это способствует возникновению более дефектной структуры трехмерной сетки.

Учитывая изложенное, авторы работы¹⁴ сопоставили свойства индивидуальных сетчатых полимеров, наполненных неорганическими наполнителями, со свойствами ненаполненных ВПС и наполненных аэросилом, введенным в один из составляющих полимеров. Они исследовали ВПС на основе полиуретана и сopolимера стирола с дивинилбензолом, полученные первым способом. Полиуретан был первой сеткой, которую затем подвергали набуханию в смеси стирол — дивинилбензол с добавлением перекиси бензоила с дальнейшей полимеризацией второй сетки — сopolимера стирола с дивинилбензолом. Прежде всего были определены плотности полученных образцов и эффективная частота узлов как в исходных компонентах, так и в ВПС. Показано, что экспериментальные значения плотностей являются промежуточными между плотностями индивидуальных сеток, что согласуется с данными работ^{4, 6}, но противоречит результатам Миллара¹⁴, который обнаружил возрастание плотности ВПС по сравнению с плотностями исходных составляющих. Сравнение теоретических значений ρ , вычисленных по правилу аддитивности, и экспериментальных показало, что в некоторых случаях, в частности, при небольших W_2/W_1 , $\rho_{\text{эксп.}}$ меньше $\rho_{\text{теор.}}$. При увеличении W_2/W_1 и содержания наполнителя величина $\rho_{\text{эксп.}}$ приближается к теоретической, а затем становится больше; особенно это заметно при больших W_2/W_1 и наибольшем содержании наполнителя. Для количественной оценки изменения частоты ВПС применен метод Флори²⁴.

Для набухания использовали диоксан, так как при определении параметра взаимодействия ϕ (по температурной зависимости объемной доли полимера в набухшем геле v_2) индивидуальных сетчатых полимеров с диоксаном оказалось, что для обоих сеток значение ϕ очень близко и равно $\sim 0,30$. Следовательно, для расчета частоты сетки в ВПС можно было использовать эту же величину ϕ .

Результаты определения эффективной плотности сетки v_e/v представлены в табл. 3¹⁴. Здесь же представлены теоретические величины v_e/v , вычисленные по правилу аддитивности с учетом величин v_e/v для индивидуальных сеток. Как видно из представленных результатов, во всех случаях $(v_e/v)_{\text{эксп.}}$ меньше, чем $(v_e/v)_{\text{теор.}}$.

Для исследованной системы эффективная плотность узлов ВПС является «промежуточной» между плотностями индивидуальных сеток: она больше, чем плотность полиуретана, но меньше значения v_e/v для сopolимера стирола с дивинилбензолом. При объяснении этих результатов авторы исходили из развитых ранее представлений о структуре наполненных полимеров^{25–28}, и изложенных выше. ВПС можно рассматривать как наполненные системы, в которых одна из сеток является непрерывным сетчатым полимерным наполнителем для другой. В этом случае для описания свойств можно попытаться использовать представления о влиянии наполнителя на структуру сетки, возникающей в его присут-

ствии. Ранее было установлено, что структура сетки полимера, сформированного в присутствии твердой поверхности, всегда отличается от структуры ненаполненного полимера: так например, эффективная плотность сетки полимера, сформированного в присутствии дисперсного наполнителя, как правило, меньше частоты сетки ненаполненного полимера. При получении ВПС формирование второй сетки, т. е. сополимера стирола с дивинилбензолом, протекает в присутствии уже сформированной первой сетки (полиуретановой), иными словами, в присутствии твердой поверхности. Поэтому здесь так же, как и в наполненном полимере, возможно появление дефектов в сетке за счет уменьшения количества химических узлов и появление «свободных» концов в сетке. В связи с этим эффективная плотность узлов во второй сетке, сформированной в присутствии первой сетки, будет меньше, чем частота индивидуальной второй сетки.

В то же время в процессе полимеризации в ВПС образуются переплетения, захлесты цепей, которые играют роль дополнительных узлов сетки и, следовательно, увеличивают общую плотность узлов в ВПС. В зависимости от того, какой из описанных эффектов преобладает, $(v_e/v)_{\text{аксп.}}$ будет больше или меньше величины v_e/v , рассчитанной по правилу аддитивности. В некоторых случаях можно ожидать равенства этих величин. В связи с изложенными соображениями предложение Фриша считать v_e/v показателем совместимости компонентов в ВПС нельзя считать бесспорным: компоненты могут быть частично совместимыми и в том случае, когда $(v_e/v)_{\text{аксп.}} < (v_e/v)_{\text{теор.}}$.

Анализ данных табл. 3 показывает также, что расхождение между экспериментальным и теоретическим значениями v_e/v увеличивается с ростом содержания сшивающего агента во второй сетке и особенно — с ростом содержания второй сетки в ВПС, т. е., с увеличением W_2/W_1 . Для ВПС, содержащих неорганический наполнитель, предварительно введенный в первую сетку, характер изменения v_e/v остается тем же, а именно: расхождение между экспериментальным и теоретическим значением увеличивается с ростом содержания второй сетки и с «ожесточением» второй сетки вследствие увеличения содержания в ней сшивающего агента — дивинилбензола.

Оба указанных фактора, т. е. увеличение содержания дивинилбензола во второй сетке и соотношения W_2/W_1 , способствуют возрастанию количества жестких фенильных групп в единице объема, что, с одной стороны, препятствует образованию химических узлов во взаимопроникающей сетке, а с другой — ведет к ожесточению отрезков цепей между ее узлами, мешая образование физических узлов, обусловленных взаимодействием полярных групп друг с другом. Последний факт очень существен, так как ранее было установлено, что доля физических связей в сетке полиуретанов очень велика²⁷. Введение же жестких блоков в полиуретановую сетку, как это происходит в описываемых здесь ВПС, уменьшает долю физических связей. Все это обуславливает возрастание расхождений между экспериментальной и расчетной величинами v_e/v . Таким образом, величина эффективной плотности сшивки ВПС определяется химическим строением исходных составляющих, а также соотношением их в образцах ВПС.

Для изучения температурных переходов в исследуемых ВПС применен метод измерения диэлектрических потерь в широком интервале температур ($-130 + 120^\circ \text{C}$) на частоте 300 Гц.¹⁴ В исследованном температурном интервале для сополимера стирола с дивинилбензолом максимум $\text{tg } \delta$ не наблюдался; поэтому авторы приводят результаты исследования температурной зависимости $\text{tg } \delta$ диэлектрических потерь полиуретановой сетки и ВПС с постоянным W_2/W_1 , содержащих различные количества

ТАБЛИЦА 3

Величины $\left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{теор.}}$ и $\left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{эксп.}}$ для ВПС на основе полиуретана (сетка 1) и сополимера стирола с дивинилбензолом (сетка 2)

Содержание аэро-сила, %	$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{эксп.}}$ для инди-видуальных сеток			$\frac{W_1}{W_2}$	1% ДВБ			$\frac{W_2}{W_1}$	2% ДВБ			$\frac{W_2}{W_1}$	3% ДВБ			
	сетка 1	сетка 2 (2% ДВБ)	сетка 2 (3% ДВБ)		$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{эксп.}}$	$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{теор.}}$	$10^4 \frac{\Delta v_e}{v}$		$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{эксп.}}$	$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{теор.}}$	$10^4 \frac{\Delta v_e}{v}$		$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{эксп.}}$	$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{теор.}}$	$10^4 \frac{\Delta v_e}{v}$	
	сетка 1	сетка 2 (2% ДВБ)	сетка 2 (3% ДВБ)		$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{эксп.}}$	$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{теор.}}$	$10^4 \frac{\Delta v_e}{v}$		$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{эксп.}}$	$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{теор.}}$	$10^4 \frac{\Delta v_e}{v}$		$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{эксп.}}$	$10^4 \left(\frac{v_e}{v}\right)_{\text{теор.}}$	$10^4 \frac{\Delta v_e}{v}$	
0	5,0	14,0	30,0	0,305	5,4	7,0	-1,6	0,283	6,2	7,8	-1,6	0,289	6,6	11,9	-5,3	
	-	-	-	0,349	5,1	7,1	-2,0	0,268	5,9	7,9	-2,0	0,308	6,2	12,2	-6,0	
0,5	-	-		0,412	4,0	6,1	-2,1	0,175	4,6	6,0	-1,4	0,242	5,0	9,8	-4,8	
	4,0	9,0	12,0	0,447	3,9	6,4	-2,5	0,256	4,7	6,3	-1,6	0,240	4,4	9,8	-4,4	
								0,305	4,2	6,6	-2,4	0,297	4,5	10,7	-6,2	
								0,494	4,7	7,7	-3,0	0,500	4,7	13,7	-9,0	
1,0				0,492	5,9	7,5	-1,6	0,289	-	7,8		0,328	5,9	12,3	-6,4	
	5,0	10,0	13,0	0,554	5,5	7,5	-2,0	0,462	6,6	8,6	-2,0	0,666	6,2	16,3	-10,4	
											2,985	7,1	24,6	-17,5		
1,5	6,0	11,0	18,0	0,425	6,3	7,5	-1,2	0,149	6,7	7,0	-0,3	0,14	6,9	8,5	-1,6	
								-1,4	0,443	7,2	8,6	-1,4	0,697	6,7	16,4	-9,7
								0,501	7,0	8,9	-1,9					

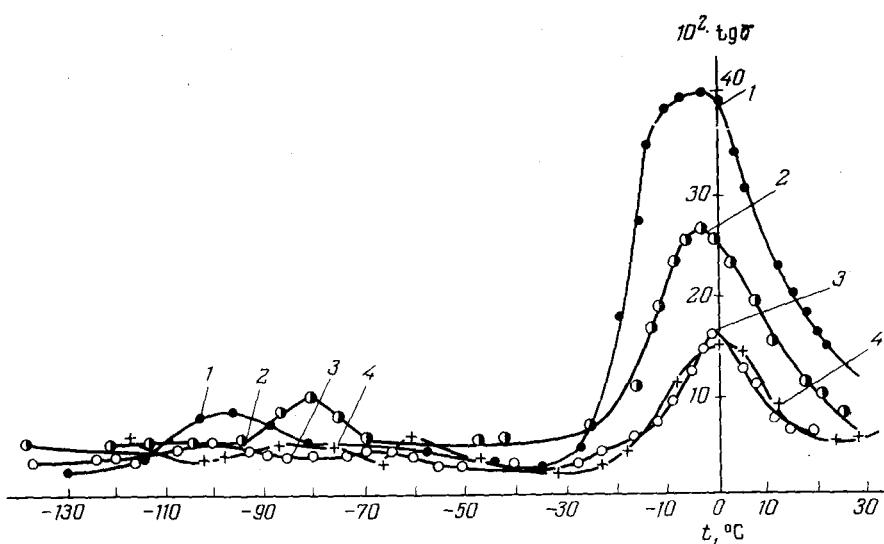


Рис. 8. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для ВПС на основе полиуретана и со-полимера стирола с дивинилбензолом: 1, 2, 3 — $W_2/W_1=0,3$, содержание аэроси-ла 0; 0,5; 1% соответственно; 4 — $W_2/W_1=0,7$, 1% аэросила

наполнителя. Эти результаты приведены на рис. 8 и в табл. 4. Как видно, максимум $\operatorname{tg} \delta$, соответствующий дипольно-сегментальным потерям сши-того полиуретана (см. табл. 4), наблюдается при -10°C и смещается

ТАБЛИЦА 4

Зависимость температуры максимальных потерь T_m от количества наполнителя в полиуретане и ВПС при $W_2/W_1 = 0,5$

Содержа- ние аэро- сила, %	T_m поли- уретана		T_m	ВПС, °	Содер- жание аэро- сила, %	T_m поли- уретана		T_m	ВПС, °
	сетка 1	1% ДВБ				сетка 1	1% ДВБ		
0,0	-10	-11	-5		1,0	-5	-6	-1	
0,5	-3	-9	-3		5,0	-4	-2	0	

до -4°C при введении максимального количества наполнителя, что обусловлено ограничением сегментальной подвижности цепей между узлами полиуретановой сетки. Это соответствует ранее наблюдавшимся эффектам²⁸.

В исследуемой ВПС с ростом содержания наполнителя происходит смещение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в сторону более высоких температур. Вместе с тем с возрастанием степени сшивки во второй сетке максимум $\operatorname{tg} \delta$ в ВПС также смещается в сторону высоких температур. Таким образом, можно провести аналогию между влиянием на молекулярную подвижность цепей между узлами первой сетки введенного наполнителя и жестких блоков второй сетки. Под совместным влиянием указанных факторов происходит смещение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от -10 до 0°C , т. е. происходит значительное уменьшение сегментальной подвижности цепей между узлами в первой сетке. Абсолютная величина $\operatorname{tg} \delta$ при этом сильно уменьшается, что также свидетельствует об увеличении жесткости цепей первой сетки.

Проведено также структурное исследование этой ВПС с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100В методом реплик с предваритель-

ной обработкой в кислородной плазме высокочастотного разряда²⁹. Были исследованы также и индивидуальные сетки. Показано, что для полиуретанового каучука (ПУ) (рис. 9а) характерна структура с четко выраженным глобулами размером 0,2 мкм и наличием межглобулярных областей. В сополимере стирола с дивинилбензолом наблюдаются глобулы меньшего размера (0,05 мкм), которые значительно менее выражены (рис. 9б). Для образцов ВПС характерно наличие более крупных (0,4 мкм), чем в сетке 1, глобул, разделенных межструктурными областями (рис. 9в). Расстояние между глобулами значительно больше, чем в первой сетке.

На основании этих результатов авторы делают следующие выводы: в процессе формирования второй сетки в присутствии первой происходит увеличение расстояния между глобулами в сетке 1 в результате заполнения межглобулярных областей сополимером стирола с дивинилбензолом. Вместе с тем, как видно из рис. 9в, размер самих глобул увеличивается. Следовательно, при набухании сетки 1 в мономерной смеси последняя проникает не только в межглобулярные области, но и в глобулы, в которых также идет процесс сополимеризации стирола с дивинилбензолом. Таким образом, введение второй сетки оказывает существенное влияние на структуру первой, приводя к увеличению гетерогенности системы.

В отличие от структурных исследований ВПС, проведенных Сперлингом и Фришем, в работе¹⁴ исследовано влияние наполнителя (аэросила) на структуру первой сетки и полученную на ее основе ВПС. Показано, что введение 1% аэросила в ПУ подавляет образование значительных по размерам глобул в первой сетке (рис. 10а), и поэтому образец ВПС, содержащий наполнитель, предварительно введенный в первую из составляющих сеток, отличается от ненаполненного (рис. 10б) тем, что структурная неоднородность ВПС менее четко выражена. Следовательно, введение наполнителя в ВПС может существенно изменить структуру и, вероятно, физико-механические свойства ВПС.

Одной из характеристик структуры полимера, во многом определяющей физико-химические и механические свойства полимера, является плотность упаковки макромолекул. В применении к сетчатым полимерам можно говорить об изменении плотности упаковки отрезков цепей между химическими узлами. Всякое изменение межмолекулярных взаимодействий в системе приводит к изменению плотности упаковки макромолекул.

В работе¹⁴ исследовано изменение степени пористости ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом, ненаполненных и наполненных. Авторы, как уже отмечалось выше, рассматривают ВПС как наполненную систему, в которой одна из составляющих сеток является наполнителем для другой. Поскольку формирование сетки 2 происходит в присутствии уже сформированной сетки 1 (наполненной и ненаполненной) и, очевидно, сопровождается адсорбцией растущих цепей на поверхности наполнителя и сетки 1, то следует ожидать изменения степени пористости полимера наряду с другими параметрами.

Об изменении степени пористости ВПС судили по сорбции гексана, который инертен по отношению к ВПС и ее составляющим, и, следовательно, может быть использован для определения удельной поверхности этих полимеров^{30, 31}. Изотермы сорбции гексана исследованными образцами представлены на рис. 11. Как видно, все изотермы S-образны. К таким изотермам для расчетов удельной поверхности, которая служит здесь мерой степени пористости, применимо уравнение БЭТ³¹. Результаты расчета удельных поверхностей $S_{уд}$ приведены в табл. 5,

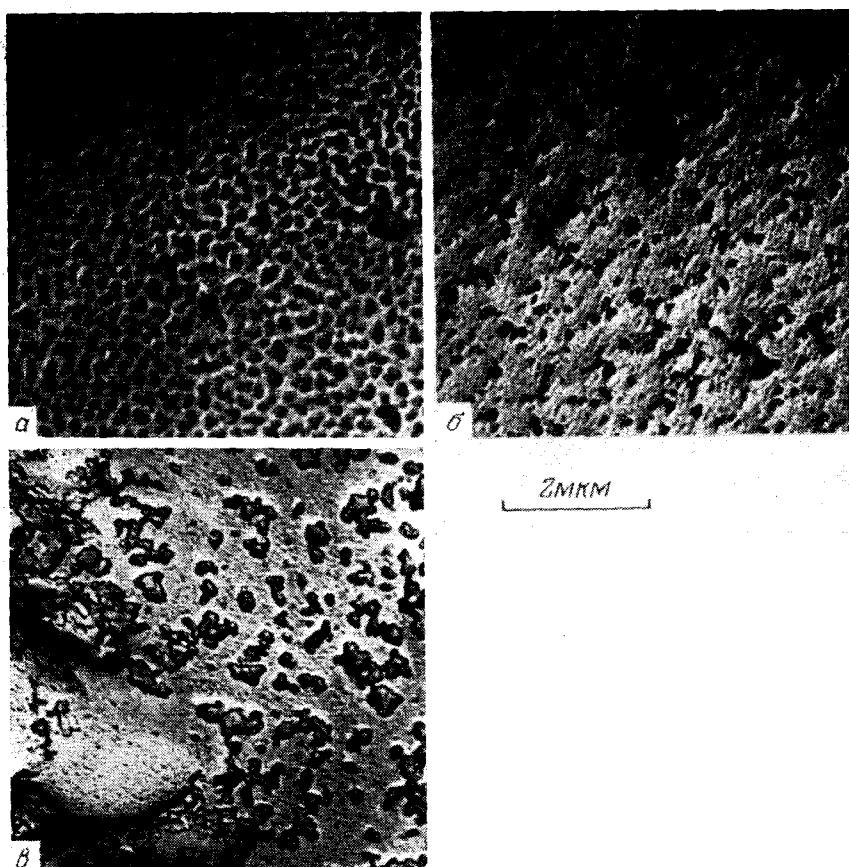


Рис. 9. Микрофотографии платиново-углеродных реплик с поверхности: а — полиуретанового каучука, б — сополимера стирола с дивинилбензолом, в — ВПС на основе полиуретанового каучука и сополимера стирола с дивинилбензолом

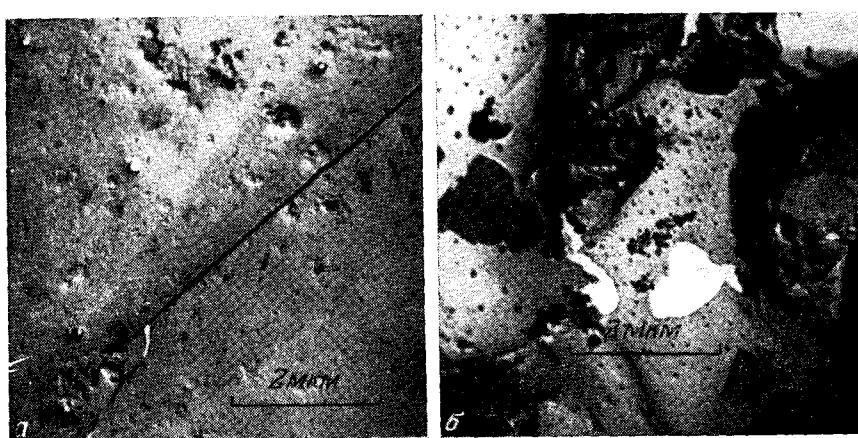


Рис. 10. Микрофотографии платиново-углеродных реплик с поверхности: а — полиуретанового каучука, наполненного 1% аэросила, б — ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом, наполненной 1% аэросила

из которой видно, что $S_{уд}$ для первой сетки значительно больше, чем для второй. Величины $S_{уд}$ для ВПС являются промежуточными между значениями для индивидуальных сеток, но ближе по величине к $S_{уд}$ для второй сетки. С ростом соотношения W_2/W_1 и содержания аэросилы в первой сетке $S_{уд}$ уменьшается, т. е. пористость уменьшается. Значения удельных поверхностей для ВПС и второй сетки настолько малы, что эти полимеры могут быть отнесены по классификации Киселева³² к непористым сорбентам, в то время, как полиуретан относится по величине $S_{уд}$ к тонкопористым сорбентам.

Таким образом, переплетения отрезков цепей двух сеток при большом содержании второго сетчатого полимера оказывают значительное влияние на пористость ВПС. Это, возможно, обусловливает увеличение плотности образцов ВПС при больших W_2/W_1 , в результате чего в этом случае значение $\rho_{оксп.}$ становится больше $\rho_{теор.}$, как отмечалось выше. С другой стороны, плотность энергии когезии образцов ВПС несколько выше, чем индивидуальных сеток, о чем свидетельствует табл. 5. Следовательно, в исследованных ВПС межмолекулярное взаимодействие больше, чем в индивидуальных сетках.

Сравнение свойств наполненных и ненаполненных ВПС позволяет сделать вывод о том, что если ВПС рассматривать как наполненную систему, в которой одна из составляющих сеток является наполнителем для другой, то к таким системам можно применить развитые в работах^{22, 25, 26} представления о влиянии наполнителя на структуру полимерных сеток. Необходимо при этом учитывать то обстоятельство, что в исследуемом случае мы имеем дело с полимерным наполнителем, когда в отличие от систем с ми-

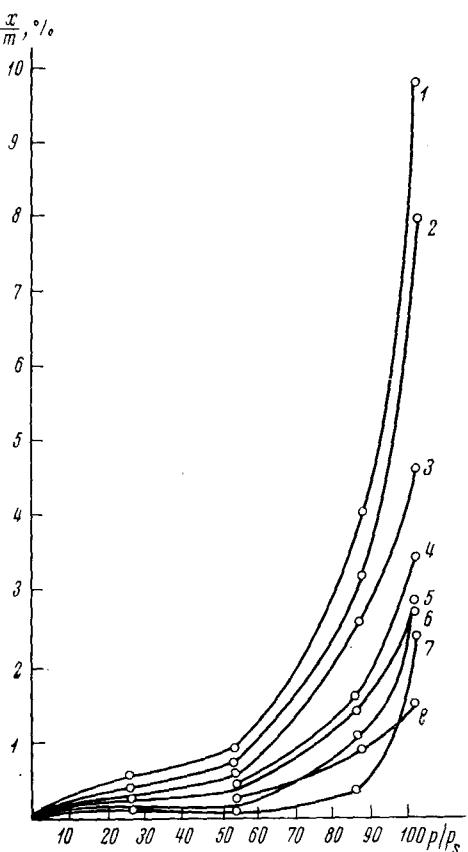


Рис. 11. Изотермы сорбции паров гексана образцами ВПС и индивидуальных сеток. 1 — полиуретан ненаполненный; 2 — ВПС ненаполненная, $W_2/W_1=0,3$; 3, 4, 5 — ВПС с $W_2/W_1=0,3$, и 0,5; 1; 5% аэросила соответственно; 6, 7 — ВАС с 1% аэросила и $W_2/W_1=0,66$ и 2,98 соответственно; 8 — сополимер стирола с 3% дивинилбензола ненаполненный

неральными наполнителями следует рассматривать не только изменение свойств полимерной матрицы под влиянием поверхности наполнителя, но и изменение свойств самого полимерного наполнителя, как было показано в работе¹⁹.

Из вышеизложенного видно, что проблема синтеза и изучения свойств ВПС находится в начальной стадии своего развития, хотя уже сейчас можно предвидеть возможности, которые даст практическое примене-

ТАБЛИЦА 5
Удельная поверхность $S_{уд}$ и плотности энергии когезии (п. э. к.)
некоторых образцов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	п. э. к., кал/см ²
Сетка 1 (полиуретан)	24,20	$84 \pm 1,5$
Сетка 2 (сополимер стирола с дивинилбензолом)	4,96	$95 \pm 1,5$
ВПС ($W_2/W_1=0,3$) неиаполи.	21,10	$100 \pm 1,5$
ВПС ($W_2/W_1=0,3$) с 0,5% аэросила	16,12	$100 \pm 1,5$
То же, с 1% аэросила	11,16	—
То же, с 5% аэросила	8,37	—
ВПС ($W_2/W_1=0,66$) с 1% аэросила	4,03	—
ВПС ($W_2/W_1=2,98$) с 1% аэросила	2,03	—
ВПС ($W_2/W_1=0,443$)	—	$100 \pm 1,5$

ние полимерных материалов на основе ВПС. Решение кардинальных вопросов синтеза и формирования ВПС еще впереди. Поэтому в заключение мы хотели бы кратко остановиться на некоторых вопросах, подлежащих первоочередному исследованию.

* * *

В области синтеза ВПС — это, прежде всего, механизм формирования второй сетки в сетке-матрице с учетом химической и структурной гетерогенности любого сетчатого полимера³³. Если в качестве модели для рассмотрения принять предлагаемую нами модель, основанную на аналогии с наполненными полимерными системами, то очевидно, что сетка-матрица будет существенно изменять условия формирования второй сетки на границе раздела с первой, а это практически до сих пор не рассматривалось. Совершенно очевидно, что вторая сетка, полученная в первой, никогда не будет идентична по своему строению сетке того же полимера, полученной при сопоставимых условиях (температура, соотношении компонентов и т. д.). Следует учитывать, что формирование второй сетки с самого начала протекает в высоковязкой среде набухшей первой сетки, т. е. фактически в условиях геля. Таким образом, вторая сетка начинает формироваться сразу как бы в гель-точке, и как при этом будет происходить сам процесс формирования геля второй сетки, каковы будут параметры этого гелеобразования (степень завершенности реакции в гель-точке, молекулярно-весовое распределение и т. д.) сейчас еще неясно. Надмолекулярная структура первой сетки также будет оказывать влияние на формирование второй сетки по аналогии с наполненными системами. Поэтому в принципе нельзя ожидать аддитивности свойств двух сеток, а там, где она наблюдается, следует выяснить причины ее появления.

Если вторая сетка формируется по полимеризационному механизму, вполне вероятны реакции передачи цепи на молекулы первой сетки и, таким образом, химическое связывание двух сеток возможно даже в том случае, когда такого связывания не должно происходить исходя из природы двух совмещаемых систем. Роль таких реакций, степень связанности сеток предстоит еще выяснить.

Процесс формирования осложняется также наличием термодинамической несовместимости и расслоения на две фазы в ходе образования второй сетки. Как следует из приведенных данных по морфологии, вто-

рая сетка фактически формируется в межструктурных областях первой сетки, и, следовательно, формирование структур здесь происходит в осложненных условиях. Поэтому схематические представления о строении ВПС (см. рис. 1) не отвечают их фактическому строению и, возможно, следует говорить не о взаимопроникающих сетках, но о «параллельных» или «сосуществующих» сетках. Поэтому для рассмотрения формирования ВПС особенно плодотворным будет приложение структурного подхода к процессам формирования сеток, развитого в работах^{33, 34}.

В области исследования структуры и свойств ВПС одной из важных задач является учет влияния степени набухания первой сетки, температуры и термодинамической характеристики «растворителя» — мономеров второй сетки, и т. д. Необходимы также оценки термодинамического взаимодействия между двумя сетками и возможности образования переходного слоя и совместных надмолекулярных структур (структурной несовместимости), поскольку многие свойства определяются негомогенностью образующейся системы; оптимальные свойства, аналогично тому, как это происходит в смесях полимеров, будут проявляться при определенной степени гетерогенности структуры.

Так, мы впервые обнаружили образование переходной области в ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом с помощью метода обращенной газовой хроматографии и оценили энタルпию смешения в зависимости от соотношения сеток³⁵. Однако образование этой области не является признаком совместимости составляющих ВПС, так как определенная экспериментально энталпия смешения оказалась положительной. Поэтому следует говорить скорее о вынужденной совместимости компонентов в ВПС. Образование же переходной области в системах такого рода связано, вероятно, с особенностями механизма формирования ВПС.

Таким образом, выяснение специфики формирования и строения ВПС, определяющее их свойства и потенциальное применение, требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Shibayama, Y. Suzuki, *Rubber Chemistry and Technology*, **40**, 476 (1967).
2. L. H. Sperling, D. W. Friedman, *J. Polym. Sci.*, **7**, A-2, 425 (1969).
3. L. H. Sperling, D. A. Thomas, H. F. George, *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **11**, 477 (1970).
4. L. H. Sperling, H. F. George, V. Huelck, D. A. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **14**, 2815 (1970).
5. L. H. Sperling, D. W. Taylor, M. L. Kirpatrick, H. F. George, R. D. Bardman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 73 (1970).
6. D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, *J. Elastoplastics*, **3**, 2 (1971).
7. D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, *J. Polym. Sci.*, **8**, A-2, 921 (1970).
8. H. L. Frisch, D. Klempner, K. C. Frisch, T. K. Kwei, *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **11**, 483 (1970).
9. T. Matsuo, T. K. Kwei, D. Klempner, H. L. Frisch, *Polym. Eng. and Sci.*, **10**, 327 (1970).
10. H. L. Frisch, D. Klempner, K. C. Frisch, *J. Polym. Sci.*, **B7**, 11 (1969).
11. J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1311.
12. V. Huelck, D. A. Thomas, L. H. Sperling, *Macromolecules*, **5**, 340 (1972).
13. V. Huelck, D. A. Thomas, L. H. Sperling, Там же, **5**, 348 (1972).
14. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомол. соед., А-16, 2290 (1974).
15. A. J. Curtius, M. J. Covitch, D. A. Thomas, L. H. Sperling, *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **12**, 669 (1971).
16. E. J. Cluff, E. K. Gladding, K. Pariser, *J. Polym. Sci.*, **45**, 341 (1960).
17. Ю. В. Зеленев, Автореферат докт. диссерт., М., Педагогический ин-т, 1971.
18. A. J. Curtius, M. J. Covitch, D. A. Thomas, L. H. Sperling, *Polym. Eng. and Sci.*, **12**, 101 (1972).
19. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, ДАН, **205**, 635 (1972).
20. M. Takayanagi, H. Harima, G. Iwala, *Mem. of the Soc. of Eng. Kyushu Univ.*, **23**, 1 (1963).

21. P. Baner, J. Henning, G. Schreger, *Angew. Makromol. Chem.*, **11**, 145 (1970).
22. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, Н. П. Апухтина, Каучук и резина, 1972, 11.
23. G. Manabe, R. Murakami, M. Takayanagi, *Mem. of the Soc. of Eng. Kyushi Univ.*, **28**, 295 (1969).
24. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y. (1953).
25. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомол. соед., **8**, 1895 (1966).
26. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Н. И. Бинькевич, С. И. Омельченко, Высокомол. соед., **B10**, 816 (1968).
27. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, В сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 131.
28. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомол. соед., **A12**, 738 (1970).
29. Л. И. Безрук, Г. А. Горюховский, Ю. С. Липатов, Там же, **A10**, 1434 (1968).
30. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, ДАН, **120**, 583 (1958).
31. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», М. (1970).
32. А. В. Киселев, ЖФХ, **23**, 452 (1949).
33. Т. Э. Липатова, Высокомол. соед., **A15**, 327 (1973).
34. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук, Там же, **A18**, 1701 (1971).
35. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, Г. И. Игнатова, ДАН, **220**, 637 (1975).

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР