

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ, ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ И ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

Изучена кинетика низкотемпературного формирования полу-ВПС на основе эпоксидиановой, эпоксикремниевой и эпоксирезорциновой смол с олигоэфиракрилатами — триэтиленгликольдиметакрилатом и диэтиленгликольфталатдиметакрилатом в зависимости от состава исходных смесей, температуры и типа иницирующих систем. Проведено сопоставление параметров пространственной структуры — плотности шивки и степени поперечного шивания полу-ВПС с их физико-механическими характеристиками и определены оптимальные условия получения ударопрочных материалов.

Исследование структуры и свойств взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) различных типов показали возможность получения на их основе материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств [1, 2]. Показано существенное влияние на структуру ВПС и плотность образующихся сеток на основе полиуретанов кинетики процессов формирования таких материалов [2, 3]. Ранее рассмотрены процессы отверждения модифицированных эпоксидных смол, их основные характеристики и показано, что их существенным недостатком является низкая ударная вязкость и недостаточная трещиностойкость [4, 5]. Изучение кинетики низкотемпературной полимеризации ряда олигоэфиракрилатов (ОЭА) и свойств полученных полимеров показало возможность получения материалов с высокоразветвленной структурой макромолекул [6]. Цель данной работы — определение влияния кинетики формирования на пространственную структуру и прочностные характеристики полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС) на основе модифицированных эпоксидных смол и олигоэфиракрилатов с целью получения материалов с повышенными прочностными характеристиками.

Изучена кинетика формирования полу-ВПС на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, эпоксирезорциновой смолы УП-637, эпоксикремниевой смолы Т-10, характеристики которых приведены ранее [4, 5], и двух типов олигоэфиракрилатов. В качестве отвердителя эпоксидных смол (ЭС) при температурах 20 и 40 °С использован полиэтиленполиамин (ПЭПА) типа Б в количестве 14—16 мас. частей по отношению к ЭС. Другими компонентами системы были ОЭА — триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ) и диэтиленгликольфталатдиметакрилат (МГФ), характеристики которых соответствовали ранее описанным [6, 7]. Выбор данных типов ОЭА обусловлен существенным различием в молекулярных массах и вязкости, а также наличием в молекулах МГФ, наряду с подвижными “шарнирными” группами $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, жесткоплоскостных фталевых фрагментов. В качестве эффективной иницирующей окислительно-восстановительной

системы использована ранее предложенная система пероксид метилэтилкетона—диацетилацетонат кобальта (ПМЭК—ДАК) для низкотемпературной гомополимеризации ОЭА [6].

Кинетические характеристики формирования сеток изучены двумя независимыми методами ИК-спектроскопии и электропроводности. В первом случае формирование проводили в специальных кюветах между пластинами из хлористого натрия с использованием специального устройства, позволяющего термостатировать кювету с точностью ± 0.5 °С непосредственно в кюветном отделении спектрофотометра “Specord 75-IR”. Глубину процесса отверждения ЭС определяли измерением оптической плотности полосы поглощения эпоксигрупп при 830 см^{-1} , а глубину полимеризации ОЭА — по изменению оптической плотности полосы поглощения при 1630 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям двойных связей метакрилатных групп, по ранее описанной методике [4, 6]. Пропускание указанных полос поглощения в процессе формирования сеток изменялось в пределах 15 — 80 %, что позволяло измерять глубину превращения с точностью ± 0.5 . Преимуществом данного метода в сравнении с методами дилатометрии и калориметрии является возможность измерения глубины превращения каждого из компонентов системы независимо от увеличения вязкости до глубоких степеней превращения. Скорость формирования сетки по эпоксидным смолам (W_1) и скорость полимеризации ОЭА (W_2) рассчитывали по методу наименьших квадратов с использованием ПЭВМ по известным программам. По методу электропроводности измеряли сопротивление отверждающейся системы в термостатируемой кювете из фторопласта с использованием цифрового измерителя “Е 7-8” по ранее описанной методике [6]. Скорость формирования сетки $W_{\text{эф}}$ рассчитывали по соотношению

$$W_{\text{эф}} = \frac{2.3C_{\text{M}}}{\tau} \cdot \ln \rho_{\text{M}} / (\rho_{\text{M}} - \rho), \quad (1)$$

где ρ и ρ_{M} — измеренные сопротивления системы в процессе формирования сетки и максимальное

Т а б л и ц а 1

Кинетика процессов формирования полувзаимопроникающих полимерных сеток (инициаторы ПЭПА, ПМЭК + ДАК)

Композиция	Олигомер ЭС (M_1)	ОЭА (M_2)	Содержание M_2 , мас. дол.	$T_{\text{форм}}$, °C	$W \cdot 10^4$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$			$E_{\text{акт}}$, кДж \cdot моль $^{-1}$	
					W_1	W_2	$W_{\text{эф}}$	E_1	E_2
1	ЭД-20	—	—	20	5.6	—	5.0	15	—
				40	8.4	—	7.7	—	—
2	Т-20	—	—	20	4.0	—	3.6	13	—
				40	5.6	—	5.0	—	—
3	УП-637	—	—	20	7.4	—	6.8	18	—
				40	11.8	—	10.7	—	—
4	ЭД-20	ТГМ	0.20	20	5.2	1.7	6.2	16	40
				40	4.8	2.2	6.4	18	38
				40	4.2	2.5	6.5	19	38
			40	8.0	4.8	12.1	—	—	
				7.7	5.9	12.4	—	—	
				6.9	6.8	12.6	—	—	
5	ЭД-20	МГФ	0.20	20	5.0	2.8	7.2	18	36
				40	4.6	3.5	7.3	19	33
				40	4.0	4.0	7.5	19	30
			40	8.0	7.3	13.4	—	—	
				7.5	8.4	13.6	—	—	
				6.6	8.8	13.8	—	—	
6	Т-10	МГФ	0.20	20	3.6	3.0	5.2	—	—
				40	3.2	3.6	5.4	—	—
				40	3.0	3.9	5.5	—	—
7	УП-637	ТГМ	0.20	20	7.0	1.8	8.2	—	—
				40	6.5	2.1	8.3	—	—
				40	6.1	2.3	8.6	—	—
8	УП-637	МГФ	0.25	20	7.2	3.5	9.8	18	39
				40	6.4	4.2	9.9	19	36
				40	6.0	4.5	10.2	19	36
			40	11.3	9.8	19.2	—	—	
				10.6	11.0	19.6	—	—	
				9.8	11.8	20.0	—	—	

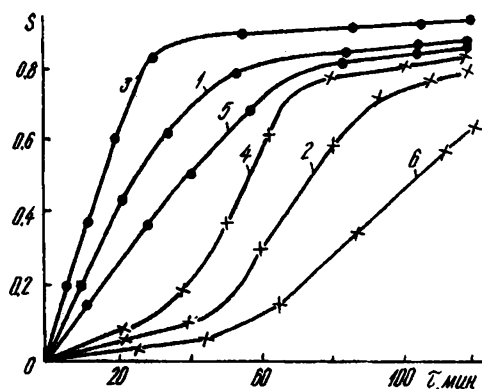
значение сопротивления при завершении процесса, C_M — концентрация ЭС (моль/л), τ — время проведения процесса (с). По уравнению (1) рассчитана эффективная скорость формирования сетки, учитывающая отверждение ЭС и полимеризацию ОЭА.

Сформированные сетчатые материалы подвергали экстракции ацетоном при температуре кипения в течение 12 ч в аппарате Сокслетта и определяли выход пространственно сшитой гелефракции. Экстракции подвергали материалы полуВПС, полученные в течение не менее 24 ч отверждения и предварительно диспергированные. Физико-механические характеристики полученных материалов — предел напряжения сжатия $\sigma_{\text{сж}}$ — определяли по ГОСТ 4651-82 на цилиндрических

образцах диаметром 12 мм и высотой 15 мм с использованием испытательной машины "ЦД-10", ударную вязкость $\sigma_{\text{уд}}$ измеряли на прямоугольных образцах размерами 60×8×5 мм без надрезов с использованием маятникового копра "МК-05" при расстоянии между опорами 40 мм в соответствии с ГОСТ 3458-88.

Анализ кинетических параметров формирования полуВПС, приведенных в табл. 1 и на рисунке, показывает, что скорости образования сеток на основе изученных эпоксидных смол (W_1) практически совпадают с данными по кинетике отверждения соответствующих индивидуальных смол [4, 5]. При этом экспериментальные данные по скорости отверждения методом ИК-спектроскопии (W_1) и электропроводности ($W_{\text{эф}}$) при отверждении индивидуаль-

ных ЭС удовлетворительно совпадают (табл. 1). При формировании полу-ВПС на основе ЭС и ОЭА скорости образования пространственных сеток при прочих равных условиях возрастают в ряду эпоксикремниевая—эпоксидиановая—эпоксирезорциновая смола (табл. 1, рисунок), что соответствует изменению реакционной способности изученных ЭС в процессе их индивидуального отверждения, как было показано ранее [4]. Увеличение содержания ОЭА в композициях в пределах от 0,2 до 0,6 мас. дол. приводит к незначительному уменьшению скорости образования сеток на основе ЭС (табл. 1). Энергии активации процесса невелики — в пределах 15—20 кДж·моль⁻¹.



Зависимость глубины превращения (S) от времени (τ , мин) в процессе формирования полу-ВПС при 20 °С (условия формирования приведены в табл. 1). Композиция 4: 1 — ЭД-20; 2 — ТГМ; 8: 3 — УП-637; 4 — МГФ; 5 — Т-10, 6 — МГФ.

Полимеризация ОЭА протекает в условиях образующейся пространственной сетки на основе ЭС и существенного увеличения вязкости в начальном периоде. В таких условиях гель-эффект ускорения полимеризации ОЭА проявляется при меньшей глубине превращения (рисунок) по сравнению с гомополимеризацией соответствующих ОЭА [6]. С другой стороны, диффузионные затруднения приводят к тому, что абсолютные значения скоростей полимеризации соответствующих ОЭА при образовании полу-ВПС (W_2) в 2—3 раза ниже соответствующих данных для гомополимеризации тех же ОЭА при аналогичных условиях инициирования процесса, установленных ранее [6], а энергии активации, соответственно, выше. Как и в случае гомополимеризации, скорости полимеризации МГФ выше по сравнению с ТГМ (табл. 1) при образовании полу-ВПС. Аналогичная зависимость наблюдалась при высокотемпературном отверждении композиций на основе смолы ЭД-20 и олигоэфиракрилатов [8]. Для всех изученных композиций при увеличении содержания ОЭА наблюдалось возрастание скорости полимеризации W_2 , наиболее существенное в случае олигоэфиракрилата МГФ (табл. 1).

Следует отметить, что эффективные скорости образования полу-ВПС ($W_{эф}$), определенные методом электропроводности, в целом являются аддитивными величинами W_1 и W_2 , мало зависят от содержания ОЭА в композициях и могут быть использованы в качестве критерия общей скорости формирования полу-ВПС. Наибольшие скорости формирования полу-ВПС наблюдаются в композициях на основе эпоксирезорциновой смолы и олигоэфиракрилата МГФ, что позволяет завершать процесс формирования за 120 мин при температуре 20 °С (табл. 1).

Пространственная структура изученных полу-ВПС охарактеризована параметрами плотности сшивки ($\rho_{сш}$) и степени поперечного сшивания (γ), приведенными в табл. 2. Величины плотности сшивки рассчитаны по формуле Чарлзби, приведенной в [9]:

$$\rho_{сш} = \frac{1/\sqrt{m_3} - 1}{1 - m_3}, \quad (2)$$

где m_3 — содержание растворимой (золь-фракции) в полученных композитах (мас. дол.), определенное методом экстракции в ацетоне. Предварительно показано, что золь-фракция содержит гомополимеры ОЭА со следами до 0,01 мас. дол. исходных олигомеров. Параметр $\rho_{сш}$ является безразмерным и позволяет только качественно оценивать изменение плотности поперечных сшивок в композитах в зависимости от их состава и условий формирования. Более представительным является параметр степени поперечного сшивания γ , который рассчитывается на основе известных молекулярных масс ЭС, содержания ЭС в исходных композициях и их плотности по методике, аналогичной приведенной в работе [3]. Сопоставление рассчитанных параметров сетки индивидуальных отвержденных ЭС с их прочностными характеристиками показало прямую корреляцию увеличения прочности композитов при возрастании степени поперечного сшивания в ряду ЭС: эпоксикремниевая—эпоксидиановая—эпоксирезорциновая смола (табл. 2), что соответствует известным данным по прочностным характеристикам соответствующих отвержденных ЭС [4, 5].

В процессе формирования полу-ВПС при увеличении содержания ОЭА в исходных композициях от 0,2 до 0,6 мас. дол. наблюдается как уменьшение плотности сшивки, так и степени поперечного сшивания композитов на основе изученных ЭС, при этом возрастает содержание гомополимеров ОЭА в гель-фракциях композитов (табл. 2). Наименьшие параметры плотности сшивки и степени поперечного сшивания характерны для полу-ВПС на основе эпоксикремниевой смолы. Физико-механические свойства пространственно-сшитых полимерных ма-

Т а б л и ц а 2

Пространственная структура и физико-механические характеристики полу-ВПС на основе эпоксидных смол и олигоэфиракрилатов ($T_{\text{форм}} = 20^{\circ}\text{C}$)

Композиция	Содержание, мас. дол.			Степень связывания ОЭА	$\rho_{\text{сш}}$	$\gamma \cdot 10^4$, моль \cdot см $^{-3}$	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$\sigma_{\text{уд}}$, кДж \cdot м $^{-2}$
	ОЭА	Гель-фракции	Гель-фракции ОЭА					
1	—	0.96	—	—	4.2	14.9	96	11
2	—	0.94	—	—	3.3	9.0	82	8
3	—	0.97	—	—	4.9	21.2	102	14
4	0.20	0.90	0.10	0.50	2.4	11.9	92	10
	0.40	0.86	0.26	0.65	1.9	8.9	95	12
	0.60	0.68	0.28	0.47	1.2	6.0	90	9
5	0.20	0.92	0.12	0.60	2.8	12.0	94	12
	0.40	0.88	0.28	0.70	2.1	8.9	97	16
	0.60	0.70	0.30	0.50	1.2	6.0	90	13
6	0.20	0.86	0.06	0.30	1.9	7.2	82	8
	0.40	0.81	0.21	0.53	1.6	5.4	89	9
	0.60	0.63	0.23	0.38	1.0	3.6	76	6
7	0.20	0.92	0.12	0.60	2.8	17.0	94	12
	0.40	0.90	0.30	0.75	2.4	12.8	98	14
	0.60	0.72	0.32	0.53	1.2	8.5	90	10
8	0.25	0.95	0.15	0.75	3.7	17.0	96	15
	0.35	0.93	0.32	0.82	3.0	14.6	108	20
	0.45	0.88	0.28	0.70	2.2	12.6	98	16
	0.70	0.75	0.35	0.58	1.4	8.5	90	13

териалов определяются содержанием узлов химической сетки и потенциальных узлов физических сеток, являющихся центрами межмолекулярного взаимодействия [7, 10]. Оценка густоты физической сетки в гомополимерах ОЭА с разветвленной структурой макромолекул на основе определения суммарной величины когезии всех атомных и функциональных групп проведена ранее [6]. Показано, что для полимеров МГФ в сравнении с ТГМ энергетические характеристики физической сетки значительно выше и число химических узлов ветвления на 1000 мономерных звеньев полимеров МГФ составляет 20—22 узла, а для полимеров ТГМ — 12—14 узлов [6]. Экспериментальные данные по изменению прочностных характеристик полу-ВПС в зависимости от содержания ОЭА показывают, что при введении МГФ до 0.3—0.4 мас. дол. наблюдается увеличение прочности композитов, особенно, при использовании эпокси-резорциновой смолы (табл. 2). Следует отметить, что во всех случаях высокие прочностные характеристики соответствуют полу-ВПС при наибольших величинах степени связывания ОЭА в композитах, при этом наибольшие величины степени связывания наблюдаются для системы УП-637 + МГФ (табл. 2).

Увеличение ударной вязкости полу-ВПС на основе МГФ по сравнению с ТГМ можно объяснить тем, что в первом случае под действием внешней механической энергии облегчается процесс ее диссипации и восстановления физических узлов сетки вследствие присутствия в молекулах атомных групп с повышенным барьером внутреннего вращения (фталатных групп) и большей степенью их сцепления с химическими сетками на основе ЭС. Абсолютные величины ударной вязкости изученных полу-ВПС оптимального состава на основе ЭС ЭД-20 и УП-637 с олигоэфирами МГФ в 1.5—2 раза выше по сравнению с аналогичными характеристиками соответствующих отвержденных ЭС и соответствуют параметрам ударопрочных полимерных материалов [10].

Таким образом, установлены оптимальные условия низкотемпературного формирования полу-ВПС на основе модифицированных эпоксидных смол и олигоэфиракрилатов, показано влияние пространственной структуры композитов на их физико-механические характеристики и определены оптимальные условия получения ударопрочных материалов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику низькотемпературного формування напів-ВПС на основі епоксидіанової, епоксикремнієвої та епоксирезорцинової смол з олігоэфіракрилатами — триетиленглікольдиметакрилатом і діетиленглікольфталатдиметакрилатом в залежності від складу вихідних композицій, температури та ініціюючих систем. Проведено співставлення параметрів просторової структури — густини шивки та ступеня поперечного шживання напів-ВПС з їх фізико-механічними характеристиками та встановлено оптимальні умови одержання удароміцних матеріалів.

SUMMARY. The kinetic of low-temperature formation semi-IPNs based on epoxydiane, epoxysilicone and epoxyresorcine resins with oligoetheracrylates — threethyleneglycoldimethacrylate and dithreethyleneglycolftalatedimethacrylate have been studied as a function of the oligomers compositions, temperature and initiating systems. The correlation of data on steric structure — cross-linking density and cross-linking degree of semi-IPNs with physico-mechanical properties ones was carried out and optimal conditions of formation high impact strength materials were determined.

1. *Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Пер. с англ. -М.: Мир, 1984.

2. *Лилатов Ю. С., Роговицкий В. Ф., Алексеева Т. Т., Бабкина Н. В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1989. -31, № 7. —С. 1493—1497.
3. *Лилатов Ю. С., Алексеева Т. Т.* // Там же. -1996. -38, № 6. -С. 940—944.
4. *Анисимов Ю. Н., Мариняко Л. А., Гергя Г. В., Кардаков С. В.* // Пластич. массы. -1990. -№ 11. -С. 52—54.
5. *Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С., Пактер М. К., Кучер Р. В.* Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. -Киев: Наук. думка, 1990.
6. *Анисимов Ю. Н., Колодяжный А. В.* // Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 7. -С. 1179—1182.
7. *Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. А., Сивергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. -М.: Химия, 1983.
8. *Дух О. И., Братычак М. Н.* // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 3. -С. 51—54.
9. *Седов Л. Н., Михайлова З. В.* Ненасыщенные полиэффиры. -М.: Химия, 1977.
10. *Бабяевский П. Г., Кулик С. Г.* Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. -М.: Химия, 1991.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 02.09.98

УДК 542.952.6:541.64

Л. С. Чуйко, Ю. Я. Карплюк, В. О. Ткачук, С. І. Алексеевко, О. М. Краюткіна

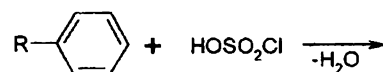
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ З БІОЛОГІЧНО АКТИВНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Співполімеризацією нових типів біологічно активних мономерів та за реакціями полімераналогічних перетворень синтезовані полімери з біологічно активними групами різної природи — тіолсульфонатними, сульфамідними та “ліполактинними”. Одержані полімери в залежності від природи біологічно активної функціональної групи можуть використовуватись для захисту матеріалів від біокорозії, а також як специфічні антисептики, лікарські препарати пролонгованої дії та біокатализатори.

Проблема захисту натуральних та синтетичних матеріалів (полімери, тканини, шкіра та ін.) від біокорозії, яка виникає в результаті життєдіяльності мікроорганізмів, є досить важливою [1]. З іншого боку, велике значення має також проблема синтезу фізіологічно активних полімерів медичного призначення [2]. Ці проблеми певною мірою можуть бути розв’язані створенням біологічно активних полімерів (БАП), які здатні знешкоджувати руйнівну силу мікроорганізмів або використовуватись як лікарські препарати пролонгованої дії.

Такі полімери можуть бути одержані різними методами — введенням низькомолекулярних біоцидів безпосередньо в полімери або реакціями ініціювання, співполімеризації, полімераналогічних перетворень та ін. Однак для пролонгованої біологічної дії біоцидних полімерів найбільш ефективним є ковалентне зв’язування біологічно активних функціональних груп (БАФГ) з макромолекулами полімеру. В цьому плані найбільш перспективними є два методи введення БАФГ в макромо-

лекули. Перший — це співполімеризація біологічно активних мономерів (БАМ) з винільними мономерами [3, 4] і другий — хімічна модифікація полімерів функціональними біоцидами [2, 5]. В зв’язку з тим, що кількість відомих біоцидних мономерів досить обмежена, а біоцидний їх ефект мало вивчений, нами спочатку були проведені дослідження по синтезу БАМ з тіолсульфонатними і сульфамідними групами. Вибір даних БАФГ обумовлений тим, що тіолсульфонатні ($-\text{SO}_2-\text{S}-$) групи надають полімерам бактерицидну і фунгіцидну активність [6], а сульфамідні ($-\text{SO}_2-\text{NHX}$) групи — антибактеріальні властивості [7]. Синтез тіолсульфонатних БАМ алільного типу проводили за схемою:



© Л. С. Чуйко, Ю. Я. Карплюк, В. О. Ткачук, С. І. Алексеевко, О. М. Краюткіна, 2000