

УДК 541.64:678.664:544.77:532.125

Л.А. Протасеня, Т.Т. Алексеева, Ю.С. Липатов, С.И. Грищук, Н.В. Яровая

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОНЕНТЫ НА СТРУКТУРУ ПОЛУ-ВПС**

Методами ДСК и СЭМ исследовали структуру и свойства сетчатых полиуретанов с различной  $M_c$  и ксерогелей последовательных полу-ВПС на их основе. В качестве второго компонента использованы природные полимеры (желатин, КМЦ), а также и полигидроксиэтилметакрилат (ПГЭМА). Установлено, что с ростом  $M_c$  исходной ПУ-сетки увеличивается содержание линейного компонента в составе полу-ВПС. Степень кристалличности сегментов ПЭГ в ПУ-компоненте понижается в полу-ВПС с желатином и КМЦ, а в полу-ВПС состава ПУ/ПГЭМА кардинально изменяется структура образованной полимерной системы. Морфологические исследования исходных ПУ и ксерогелей полу-ВПС на основе ПУ/желатин и ПУ/КМЦ после лиофильной сушки показывают двухфазную морфологию. Ксерогели ПУ/ПГЭМА характеризуются наиболее пористой структурой.

Ранее [1] были синтезированы гидрофильные полиуретаны (ПУ) с различной плотностью пространственной сетки и на их основе получены последовательные полувзаимопроникающие полимерные сетки (полу-ВПС), в которых в качестве второго компонента использованы как природные полимеры (желатин, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)), а также и полигидроксиэтилметакрилат. Установлено, что с увеличением молекулярной массы отрезков цепей между узлами шивки ( $M_c$ ) исходной ПУ-сетки увеличивается содержание линейного компонента в составе полу-ВПС, при этом полученные полу-ВПС содержат различное количество линейного компонента. Степень максимального набухания исходной ПУ-сетки как в воде, так и в водных растворах желатина, КМЦ и в ГЭМА, а также содержание равновесной воды и связанной в гидрогелях ПУ и полу-ВПС симбатно зависят от  $M_c$  исходной ПУ-сетки [1].

В данной работе исследованы теплофизические свойства и структура полу-ВПС на основе полиуретанов, отличающихся молекулярной массой (ММ) олигомера, и природных полимеров.

Полу-ВПС получали при последовательном способе формирования. На I стадии получали сетчатый ПУ на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) с ММ 4500, 6000, 10000 и триизоцианатного аддукта (2,4-, 2,6-толуилендиизоцианата (соотношение 80:20 % мас.) и триметилпропана в растворе бутилацетата) при 90 °С до полного превращения функциональных групп (контролировали ИК-спектроскопией). Полученные ПУ-сетки отмывали от золь-фракции в дистиллированной

воде при комнатной температуре и сушили до постоянного веса.

На II стадии в готовые ПУ-сетки вводили второй компонент, в качестве которого использовали как природные полимеры (желатин, КМЦ), так и полигидроксиэтилметакрилат (ПГЭМА).

Природные полимеры были введены при набухании ПУ-сеток в водных растворах желатина (5—10 %), КМЦ (1—3 %) при варьировании температуры (20—60 °С), а ПГЭМА при набухании ПУ-сеток в мономере (75 %-й раствор в хлороформе) с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил с последующей полимеризацией при 60 °С до полного завершения реакции (контролировали ИК-спектроскопией). Концентрация инициатора составляла  $5.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Содержание второго компонента в полу-ВПС определяли гравиметрически, используя следующее уравнение [2]:

$$\% \text{ комп.} = (m_{\text{ВПС}} - m_{\text{ПУ}}) / m_{\text{ВПС}} \cdot 100,$$

где % комп. — содержание второго компонента в полу-ВПС,  $m_{\text{ВПС}}$ ,  $m_{\text{ПУ}}$  — масса образца полу-ВПС и ПУ соответственно.

Хлороформ удаляли вакуумированием после полимеризации МЭГ. Подробно описаны и охарактеризованы данные системы в работе [1].

Полученные таким образом гидрогели полу-ВПС сушили при различных условиях — при комнатной температуре с последующим вакуумированием до постоянного веса и в процессе лиофильной сушки. Лиофильную сушку как исходных

гидрогелей ПУ, так и гидрогелей полу-ВПС осуществляли на лиофильной установке ТГ-50 (ГДР) при следующем режиме: замораживание до  $-60^{\circ}\text{C}$  на 5–6 ч; линейный подъем от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $35^{\circ}\text{C}$  на протяжении 5 ч при вакуумировании (360 мм рт.ст.).

Структуру и свойства ксерогелей исходных ПУ и полу-ВПС исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Теплофизические свойства полученных полу-ВПС изучали методом ДСК, используя дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК-Д) в температурном интервале от 225 до 475 К. Из температурных зависимостей  $C_p = f(t)$  определяли температуру и теплоту плавления ( $T_{\text{плр}}$ ,  $\Delta H$ ), а также температуру стеклования ( $T_{\text{ст}}$ ) и скачок теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) для полу-ВПС на основе ПГЭМА. Кристалличность связана со способностью сегментов ПЭГ образовывать упорядоченные структуры, в результате чего при формировании ПУ-сетки происходит сегрегация с выделением кристаллической фазы. Степень кристалличности ( $K$ , %) определяли из соотношения [3]:

$$\% K = \Delta H / \Delta H^0 \cdot 100 \%,$$

где  $\Delta H^0$  — теплота плавления кристаллического (100 %) ПЭГ, равная 219,24 Дж/г [3];  $\Delta H$  — теплота плавления кристаллической фазы, образованной сегментами ПЭГ, в ПУ и ПУ-компоненте в полу-ВПС.

Морфологию поверхности излома исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном сканирующем микроскопе JSM-5400 Jeol.

Для характеристики исходных ПУ-сеток определяли молекулярную массу отрезков цепей между узлами сшивки ( $M_c$ ) по методу Флори–Ренера [4]. В качестве растворителя использовали толуол. Значения равновесной степени набухания  $Q$  в толуоле,  $M_c$  и эффективной плотности сшивки ( $\nu_e/V$ ) для полиуретанов на основе ПЭГ различной молекулярной массы представлены в табл. 1.

Как можно видеть из табл. 1, равновесная степень набухания  $Q$  полиуретанов, как и следовало ожидать, увеличивается при росте ММ ПЭГ от 4500 до 10000. При этом следует отметить, что экспериментально полученные значения  $M_c$  значительно выше теоретических, а эффективная плотность сшивки ( $\nu_e/V$ ) ниже теоретической. Это указывает на высокую дефектность полимерной сетки, что согласуется с литературными данными [5, 6].

Т а б л и ц а 1

Значения  $M_c$  и эффективной плотности сшивки ( $\nu_e/V$ ) для полиуретанов на основе ПЭГ различной молекулярной массы

ММ ПЭГ	$Q$	$M_c$ (эксп.)	$M_c$ (теор.)	$(\nu_e/V)_3$	$(\nu_e/V)_T$
				$\cdot 10^5$	$\cdot 10^4$
моль/см <sup>3</sup>					
4500	3.9	20200	4940	5.0	2.5
6000	6.0	29100	6440	3.0	2.0
10000	10.3	90000	10400	1.0	1.2

Термограммы показывают, что полученные ПУ-сетки и полу-ВПС на их основе проявляют пик плавления в диапазоне 330–343 К, характерный для плавления ПЭГ (342–348 К), на основе которых синтезированы ПУ и полу-ВПС (табл. 2). С увеличением ММ ПЭГ температура плавления исходных ПУ сеток изменяется незначительно, при этом степень кристалличности в ПУ закономерно увеличивается от 52 % для ПУ на ПЭГ-4500 до 57.5 % для ПУ на ПЭГ-10000 (табл. 2), оставаясь, однако, значительно ниже, чем для исходных ПЭГ (91–95 %). Это характерная особенность для сшитых полимеров [3].

Рассмотрим влияние линейного компонента на теплофизические свойства полученных полу-ВПС. Введение желатина (4.8 %) в сетку ПУ-4500 не отражается на температуре плавления исходного ПУ, однако степень кристалличности ПУ-

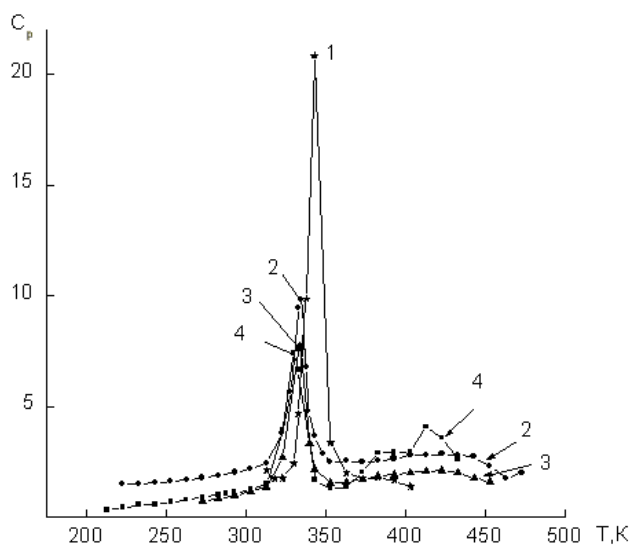


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости исходного ПЭГ-4500 (1), ПУ-4500 (2) и полу-ВПС состава ПУ/желатин (3), ПУ/КМЦ (4).

Т а б л и ц а 2

## Состав и теплофизические свойства ПУ-гелей и полу-ВПС на их основе

Состав	ММ ПЭГ	ПГЭМА	КМЦ	Желатин	$T_{пл}$ , К	$\Delta H$ , Дж/г	$K$ , %	$\Delta C_p$ , Дж/г·град	$T_c$ , К
ПЭГ	4500	—	—	—	342	211.3	96.4	—	—
ПЭГ	6000	—	—	—	346	195.0	89.0	—	—
ПЭГ	10000	—	—	—	348	210.2	95.9	—	—
ПУ	4500	—	—	—	334	114.2	52.0	—	—
ПУ	6000	—	—	—	341	120.0	55.0	—	—
ПУ	10000	—	—	—	343	126.1	57.5	—	—
Полу-ВПС	4500	90.3	—	—	—	—	—	0.25	314
Полу-ВПС	6000	95.4	—	—	—	—	—	0.29	317
Полу-ВПС	10000	96.1	—	—	—	—	—	0.31	321
Полу-ВПС	4500	—	7.3	—	330	94.2	43.0	—	—
Полу-ВПС	6000	—	11.7	—	338	99.0	45.0	—	—
Полу-ВПС	10000	—	18.6	—	340	102.0	47.0	—	—
Полу-ВПС	4500	—	—	4.8	334	84.7	38.6	—	—
Полу-ВПС	6000	—	—	8.2	340	97.7	44.5	—	—
Полу-ВПС	10000	—	—	11.2	344	101.4	46.2	—	—

составляющей в полу-ВПС понижается до 38.6 % (рис. 1, кривая 3; табл. 2). Полу-ВПС на основе ПУ-4500 и КМЦ характеризуется более низкой температурой плавления (330 К) относительно исходного ПУ (334 К), а степень кристалличности ПУ-компоненты понижается до 43 % (рис. 1, кривая 4; табл. 2), что также является закономерным при введении 7.3 % КМЦ. При увеличении  $M_c$  (ПУ-6000 и ПУ-10000) для полученных полу-ВПС как

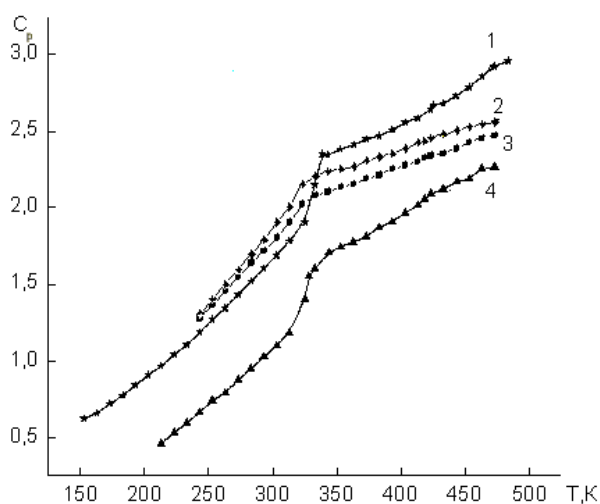


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости исходного ПМЭГ (1) и полу-ВПС, отличающиеся ММ ПЭГ состава ПУ-4500/ПМЭГ (2), ПУ-6000/ПМЭГ (3) и ПУ-10000/ПМЭГ.

с желатином, так и с КМЦ при набухании удается ввести большее количество второго компонента, при этом синхронно увеличивается как температура плавления, так и степень кристалличности (табл. 2). Значения степени кристалличности для полу-ВПС ПУ/желатин и ПУ/КМЦ близки, особенно на ПЭГ-6000 и ПЭГ-10000, но ниже, чем для исходных ПУ (табл. 2). Следовательно,  $T_{пл}$  и степень кристалличности как для ПУ, так и для полу-ВПС ПУ/желатин и ПУ/КМЦ симбатно зависят от  $M_c$  исходного ПУ.

Исследование теплофизических свойств полу-ВПС на основе ПУ/ПГЭМА показало, что изученная система характеризуется только скачком теплоемкости в температурном диапазоне стеклования ПГЭМА (рис. 2). Сопоставляя данные ДСК чистого ПГЭМА ( $T_c=328$  К,  $\Delta C_p=0.35$ ) и в составе полу-ВПС приходим к выводу, что введение от 90 до 96 % ПГЭМА кардинально изменяет структуру образованной полимерной системы (табл. 2). Вероятно, происходит инверсия фаз, при этом непрерывной фазой является ПГЭМА, а дисперсной — ПУ-сетка, что непосредственно отражается на теплофизических свойствах. При этом с увеличением  $M_c$  ПУ-сетки наблюдается увеличение  $T_c$  ПГЭМА и понижение  $\Delta C_p$ , обусловленное повышением содержания ПГЭМА в составе полученных полу-ВПС.

Представляло интерес исследовать морфологию исходных ПУ и полу-ВПС гидрогелей после

лиофильной сушки методом сканирующей электронной микроскопии. Условия лиофильной сушки позволяют избежать значительную контракцию (усадки) полимера и сохранить в ксерогеле пористую структуру гидрогеля. Очевидно, структура полученного ксерогеля после лиофильной сушки более близка структуре полимерной матрицы в набухшем состоянии, чем структуре образца, высушенного на воздухе.

При сопоставлении микрофотографий ксерогелей исходных ПУ на основе ПЭГ-6000 после обычной воздушной сушки (рис. 3, *а*) и после лиофильной сушки (рис. 3, *б*) можно видеть, что лиофильная сушка фиксирует пористую структуру геля с широким набором размеров пор. Это указывает на неоднородность полученной ПУ-сетки, очевидно, вследствие нерегулярности исходной ПУ-сетки. Наблюдаемая морфологическая картина аналогична для ПУ-ксерогелей на основе ПЭГ с ММ 4500 и 10000.

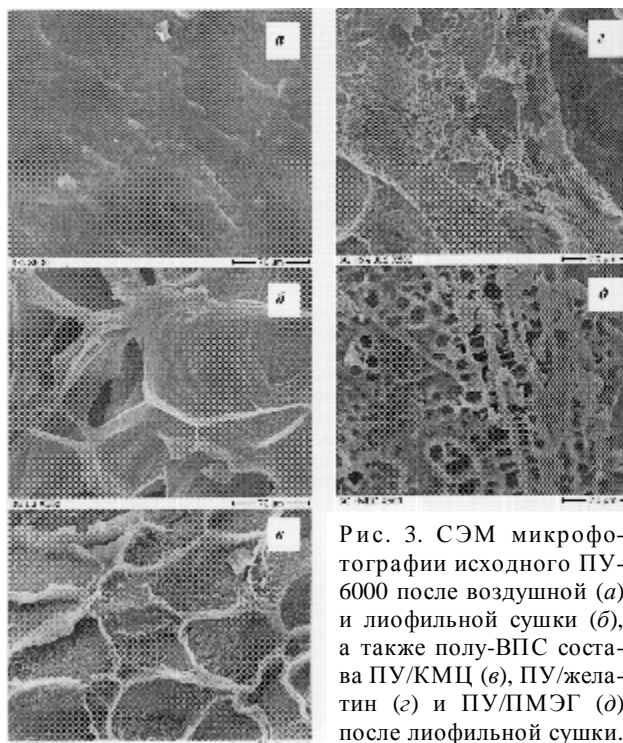


Рис. 3. СЭМ микрофотографии исходного ПУ-6000 после воздушной (*а*) и лиофильной сушки (*б*), а также полу-ВПС состава ПУ/КМЦ (*в*), ПУ/желатин (*г*) и ПУ/ПМЭГ (*д*) после лиофильной сушки.

Морфологические исследования образцов ксерогелей полу-ВПС на основе ПУ/КМЦ и ПУ/желатин после лиофильной сушки продемонстрировали двухфазную морфологию (рис. 3, *в, г*). Сопоставление микрофотографий исходного ПУ и полу-ВПС состава ПУ/КМЦ (рис. 3, *б, в*) показало, что КМЦ достаточно хорошо связывается с ПУ-матрицей, поскольку после вымораживания

воды КМЦ не формируется в виде отдельных частиц и не заполняет пустоты, а плотно прилегает к ПУ-матрице. Вероятно, такая взаимопроникающая структура формируется за счет достаточного количества водородных связей между разнородными компонентами.

Исследование морфологии полу-ВПС на основе ПУ/желатин показывает иную структуру полученных ксерогелей. В отличие от КМЦ желатин в большей степени локализуется в пустотах полученного ксерогеля, за счет чего уменьшается размер пор (рис. 3, *г*). Об этом можно судить по наличию разветвленной паутиноподобной структуры на поверхности разлома образца в области пустот. Следовательно, в результате образуется взаимопроникающая структура как на основе ПУ/желатин, так и ПУ/КМЦ, что и понижает степень кристалличности относительно исходной ПУ-сетки (табл. 2).

Полу-ВПС с ПГЭМА были получены другим способом в отличие от полу-ВПС на основе ПУ/КМЦ и ПУ/желатин. Если в предыдущих случаях второй компонент вводился в виде готового полимера (в растворе), то в полу-ВПС на основе ПУ/ПГЭМА второй компонент формировался непосредственно в ПУ-матрице из мономера (ГЭМА) путем радикальной полимеризации. В результате после лиофильной сушки набухших в воде полу-ВПС наблюдается мелкопористая структура ксерогеля (рис. 3, *д*). Вследствие сродства ПМЭГ и ПУ-матрицы за счет образования водородных связей ВПС содержит значительное количество второго компонента (90—96 %). При этом ПУ-фаза не фиксируется методом электронной микроскопии.

Следовательно, при рассмотрении полу-ВПС на основе ПУ/ПГЭМА наблюдается совершенно иная картина. В данном случае полученные ксерогели характеризуются более пористой структурой, а непрерывной фазой является не ПУ, а ПГЭМА вследствие значительного набухания ПУ в мономере. При этом ПУ-матрицу идентифицировать практически невозможно, что подтверждается данными ДСК.

Таким образом, установлена возможность создания ксерогелей полу-ВПС, содержащих различные количества линейного полимера. Морфология ксерогелей указывает, что они являются двухфазными пористыми образованиями. Морфологические характеристики зависят как от содержания линейного компонента, так и от его химической структуры. Теплофизические свойства также указывают на структурные различия ксерогелей.

Представленные результаты показывают принципиальную возможность регулирования структуры, свойств и морфологии полу-ВПС ксерогелей, отличающихся  $M_c$  исходной ПУ-компоненты.

**РЕЗЮМЕ.** Методами ДСК і СЕМ досліджували структуру та властивості сітчастих поліуретанів з різною  $M_c$ , а також ксерогелів послідовних напів-ВПС на їх основі. В якості другого компоненту використано як природні полімери (желатина, КМЦ), так і полігідроксиетилметакрилат (ПГЕМА). Встановлено, що із зростанням  $M_c$  вихідної ПУ-сітки збільшується вміст лінійного компоненту в складі напів-ВПС. Ступінь кристалічності сегментів ПЕГ в ПУ-компоненті зменшується у напів-ВПС з желатиною та КМЦ, а в напів-ВПС складу ПУ/ПГЕМА кардинально змінюється структура утвореної полімерної системи. Морфологічні дослідження вихідних ПУ та ксерогелів напів-ВПС на основі ПУ/желатина та ПУ/КМЦ після ліофільної сушки показують двофазну морфологію. Ксерогелі ПУ/ПГЕМА характеризуються найбільш пористою структурою.

**SUMMARY.** The structure and properties of polyurethane networks with different  $M_c$  and sequential semi-IPN xerogels based on them were studied by methods of DSC and SEM. Natural polymers such as gelatin, carboxymet-

hylcellulose (CMC), and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) have been used as second component. It was established, that with increasing of  $M_c$  of initial PU contain of the second components in semi-IPNs increases. The degree of crystallinity of PEG segments in PU-component is reduced in semi-IPNs with gelatin and CMC, and in semi-IPNs based on PU and PHEMA the structure of polymeric system crucially changes. The morphological investigate of initial PU and semi-IPN xerogels based on PU/gelatin and PU/CMC after liophilic drying shows the two-phase morphology. PU/PHEMA xerogels are characterized by more porous structure.

1. *Лунатов Ю.С., Протасеня Л.А., Алексеєва Т.Т. и др.* // Докл. НАН Украины. -2005. -№ 5. -С.130—136.
2. *Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab A.A.* // J. Appl. Polym. Sci. -2002. -**85**. -P. 1825—1831.
3. *Cho S.M., Kim S.Y., Lee Y.M. et al.* // Ibid. -1999. -**73**. -P. 169—178.
4. *Conway B.E., Tong S.C.* // J. Polym. Sci. -1960. -**46**, № 147. -P. 113—127.
5. *Лопатин В.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г.* // Высокомолекуляр. соединения. А. -2005. -**47**, № 7. -С. 1187—1195.
6. *Лунатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев.: Наук. думка, 1974.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 09.02.2005

УДК 678.643

## **М.М. Братичак, О.В. Шишак, Н.Г. Носова, Мих.Мих. Братичак, Т.І. Червінський** **СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОМЕРНИХ СУМІШЕЙ У ПРИСУТНОСТІ** **(3-АМІНОПРОПІЛ)ТРИЕТОКСИСИЛАНУ \***

Показано можливість формування полімерних плівок сітчастої будови на основі епоксидно-олігомерних сумішей, що складаються з промислової епоксидної смоли ЕД-20, пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20, олігоестеракрилату ТГМ-3, (3-амінопропіл)триетоксисилану та поліетиленполіаміну. Вивчено вплив співвідношення компонентів суміші, температури і тривалості процесу на вміст гель-фракції та твердість плівок при ступінчастому структуруванні, спочатку при кімнатній температурі 24 год, а потім при 383, 403 і 423 К впродовж 15—75 хв. Проведено модифікацію поверхні скла епоксидно-олігомерними сумішами і за зміною крайового кута змочування води та дийодметану визначено значення поверхневої енергії між полімером та склом.

Раніше [1—3] було показано, що суміші, які складаються з промислової епоксидної смоли ЕД-20, пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 та активного розчинника — триетиленглікольдиметакрилату (олігоестеракрилату ТГМ-3) з ви-

користанням поліетиленполіаміну, здатні утворювати тривимірні плівки, що характеризуються задовільними експлуатаційними властивостями. Процес формування таких плівок проводять ступінчасто: спочатку при кімнатній темпе-

\* Роботу виконано за фінансової підтримки УНТЦ (грант № 1930) у рамках проекту "Реакційноздатні функціональні колоїдні носії для хімічної, біологічної та мікроелектронної технологій".

© М.М. Братичак, О.В. Шишак, Н.Г. Носова, Мих.Мих. Братичак, Т.І. Червінський, 2007