

PIOTR KRÓL, JOANNA WOJTURSKA

Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza  
Al. Powstańców W-wy 6, 35-959 Rzeszów

## Reometryczne badania procesu żelowania kompozycji o wzajemnie przenikających się sieciach polimerowych otrzymanych z poliuretanu i nienasyconego poliestru

**Streszczenie** — Przeprowadzono badania procesu żelowania kompozycji UP/PUR typu IPN z udziałem styrenu (ST), określając parametry reologiczne szeregu różniących się składem układów od chwili zainicjowania reakcji sieciowania aż do osiągnięcia punktu żelowania. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyjaśnienie wpływu makrokinetyki żelowania na typ tworzącej się mikrostruktury kompozycji IPN i wynikające z niej dynamiczne właściwości mechaniczne [zespolony moduł sprężystości postaciowej —  $G_f^*$ ; dynamiczny moduł sprężystości postaciowej (zachowawczy) —  $G_f'$ , dynamiczny moduł stratności postaciowej —  $G_f''$  i współczynnik stratności mechanicznej —  $\text{tg}\delta$ ]. Stwierdzono, że charakter zmian parametrów reologicznych i właściwości mechanicznych zależy od zawartości PUR i ST w układzie, znacznie mniejsze znaczenie ma natomiast budowa chemiczna pierwotnej sieci poliuretanowej. Czas żelowania kompozycji IPN mieści się w przedziale od 140 s do nawet 1300 s. Wykazano, że szybszemu konstytuowaniu się struktury usieciowanej sprzyja duża ilość ST w układzie i niewielka w nim zawartość PUR. W przypadku układów zawierających >20 % PUR lub kompozycji o małej zawartości styrenu w UP (10 % mas.) proces żelowania zachodzi na tyle powoli, że przyjęte kryterium wyznaczenia punktu żelowania (przecięcie się krzywych opisujących przebieg  $G_f'$  i  $G_f''$  w funkcji czasu) nie może być zastosowane. Im krótszy jest czas żelowania kompozycji, tym większe stają się wartości modułów sprężystości podłużnej (Younga) tworzywa utwardzonego, oznaczane w temperaturze pokojowej ( $E_f'_{20\text{ }^\circ\text{C}}$ ). Takie zachowanie wynika z tworzenia się określonego typu mikrostruktury układów szybko żelujących, tzn. układu dwufazowego z jednoskładnikową matrycą, utworzoną przez usieciowaną żywicę poliestrową, oraz dwuskładnikową fazę rozproszoną, złożoną z mieszaniny PUR i usieciowanego UP. W powoli żelujących układach o dużej zawartości PUR usieciowana struktura heterofazowa obejmuje natomiast dwuskładnikową matrycę PUR-UP i jednoskładnikową fazę rozproszoną UP.

**Słowa kluczowe:** poliuretany, nienasycona żywica poliestrowa, styren, wzajemnie przenikające się sieci polimerowe, skład kompozycji, makrokinetyka żelowania, dynamiczne właściwości mechaniczne.

### RHEOMETRIC STUDY ON THE GELATION PROCESS OF THE COMPOSITIONS OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS MADE OF POLYURETHANE AND UNASATURATED POLYESTER

**Summary** — Rheometric investigations on the process of gelation of UP/PUR compositions, type IPN, with styrene (ST) have been done. Rheological parameters of series of such systems, differing in compositions, from the moment of crosslinking reaction initiation up to the gelation point (Table 1) were determined. The results obtained allowed to explain the effects of macrokinetics of gelation on the type of microstructure of forming IPN composition and dynamic mechanical properties resulting from it (storage modulus —  $G_f'$ , loss modulus  $G_f''$  and loss tangent —  $\text{tg}\delta$ ) (Fig. 1—8). It was found that the character of changes of rheological factors and mechanical properties depends on PUR and ST contents in the system. The chemical structure of the initial polyurethane network is of less importance. Gelation time of IPN compositions is in the range from 140 s up to even 1300 s. It was demonstrated that high initial amount of styrene and low PUR content in the system led to faster formation of crosslinked structure. In cases of the systems containing > 20 % of PUR or low content of styrene in UP (10 wt. %) the gelation process is going so slowly that the criterion of determination of intersection point of the curves describing  $G_f'$  and  $G_f''$  versus time cannot be applied. The shorter gelation times of the compositions the larger the values of Young's modulus of cured polymers, determined at room temperature ( $E_f'_{20\text{ }^\circ\text{C}}$  — Table 2 and 3, Fig. 9). Such behavior results from the formation of the particular type of microstructure of fast gelating systems *i.e.* two-phase system with unary matrix, formed by crosslinked polyester resin, and binary dispersed phase, composed from the mixture of PUR and

crosslinked UP. In slowly gelating systems with high PUR content the two-phase cured structure consists of binary PUR — UP matrix and unary UP dispersed phase.

**Key words:** polyurethanes, unsaturated polyester resin, styrene, interpenetrating polymer networks, composition, macrokinetics of gelation, dynamic mechanical properties.

Wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (IPN) — to unikatowe i zarazem skomplikowane układy, stanowiące kompozycje złożone z dwu lub większej liczby polimerów, z których przynajmniej jeden występuje w postaci przestrzennie usieciowanej. System taki tworzy się w wyniku zachodzących niemal równocześnie reakcji polimeryzacji różnych monomerów, przebiegających najczęściej wg odmiennych mechanizmów — np. polimeryzacji lub sieciowania rodnikowego jednego składnika sieci w obecności drugiego, utworzonego np. w procesie polimeryzacji kondensacyjnej lub addycyjnej. Z powodu odmiennych właściwości fizykochemicznych elementów strukturalnych tworzących kompozycje IPN, są one na ogół układami heterogenicznymi o złożonej budowie nadcząsteczkowej. Morfologia takich układów zależy od dwóch czynników: wyjściowej mieszalności składników a także od szybkości konkurujących ze sobą procesów żelowania (sieciowania) oraz separacji fazowej, zachodzących w temperaturze przetwarzania i ostatecznego formowania wyrobu [1].

Szybkość procesu separacji fazowej jest zwykle zdecydowanie większa niż szybkość żelowania. Chwila rozpoczęcia rozdziału fazowego, jego szybkość oraz czas trwania determinują szereg właściwości wyrobów otrzymanych z tworzywa typu IPN. Dlatego istotne jest poznanie kinetyki żelowania całego układu IPN, gdyż proces ten hamuje przebiegającą równocześnie separację faz rozpoczynającą się już w trakcie wymieszania składników.

Wyznaczenie czasu żelowania jest zwłaszcza istotne w regulowaniu procesu powstawania niehomogenicznych sieci polimerowych, tworzących się wskutek zmieszania styrenowej nienasyconej żywicy poliestrowej (UP) z liniowym lub rozgałęzionym poliuretanem (PUR) rozpuszczonym w styrenie (ST). Mimo wspólnego rozpuszczalnika, taki układ poliestrowo-poliuretanowej sieci IPN (UP/PUR typu IPN) jest — wskutek znacznej różnicy polarności składników — z reguły układem termodynamicznie niemieszalnym [2].

Synteza tego typu układów IPN polega na mechanicznym zmieszaniu roztworów obu składników — UP i PUR — czemu towarzyszy egzotermiczna reakcja rodnikowego sieciowania ST i UP; termodynamiczna niemieszalność fazowa może być więc z tej przyczyny nieco ograniczona. Powoduje to zahamowanie separacji na skutek głębszego wzajemnego przenikania się (interpenetracji) fragmentów łańcuchów obu sieci, wspomaganego ewentualnym szczepieniem chemicznym łańcuchów lub fizycznymi oddziaływaniami dyspersyjno-jonowymi określonych segmentów strukturalnych bądź grup funkcyjnych obecnych w obu sieciach [3, 4].

W toku naszych wcześniejszych badań nad syntezą układów UP/PUR typu IPN stwierdziliśmy, że na strukturę nadcząsteczkową takich kompozycji w decydujący sposób wpływa początkowy etap żelowania mieszaniny [5]. Na etapie tym, wskutek znacznego wzrostu lepkości układu polimeryzacyjnego, przejawiają się utrudnienia procesów dyfuzyjnych odpowiedzialne za późniejszą niejednorodność fazową produktu. Spowodowane tym efekty nakładają się więc na zjawiska wynikające z niemieszalności termodynamicznej poszczególnych składników. Obydwa te czynniki prowadzą do wyraźnie obserwowanej separacji faz, zbudowanych z giętkich i sztywnych segmentów zarówno poliuretanowych, jak i poliestrowych. W konsekwencji tworzą się domeny, które można obserwować metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM) [6, 7]. Stwierdziliśmy, że powstająca w tych warunkach niejednorodność strukturalna układu IPN wpływa na właściwości mechaniczne formowanego z niego wyrobu [8].

W celu eksperymentalnego oszacowania punktu żelowania wykorzystuje się zwykle techniki reologiczne i mechaniczne [9]. Do scharakteryzowania kinetyki żelowania syntezowanych przez nas układów UP/PUR typu IPN we wcześniejszej pracy [10] zastosowaliśmy pomiary zmian temperatury żelującej masy ( $T$ ), szybkości wzrostu tej temperatury ( $dT/dt$ ) i wartości temperatury maksymalnej ( $T_{maks.}$ ) osiągniętej po dodaniu w temp. 25 °C układu inicjującego. Do oznaczania tych parametrów wykorzystano „Żelpenetrator WB2” — oryginalne urządzenie wykonane w Politechnice Rzeszowskiej, sterowane własnym programem komputerowym. Metodą tą możliwe było zbadanie układów o umiarkowanej lepkości, którą charakteryzowały się mieszaniny IPN zawierające >10 % mas. styrenu. Stwierdziliśmy, że na kinetykę procesu żelowania całej mieszaniny największy wpływ wywiera właśnie ilość tego monomeru.

Kontynuując badanie tego, ważnego pod względem technologicznym zagadnienia, w ramach prezentowanej obecnie pracy przedstawiamy wyniki pomiarów reologicznych (tj. lepkości oraz zespolonego modułu sprężystości postaciowej  $G_r^*$ ), przeprowadzonych w warunkach izotermicznego sieciowania omawianej kompozycji IPN.

Metoda ta, naszym zdaniem, umożliwia bardziej wnikliwy opis szybkości konstytuowania się struktury nadcząsteczkowej w tworzących się układach IPN. Pomiar chemoreologiczny jest dogodną metodą śledzenia zmian zachodzących podczas procesu polimeryzacji od chwili zainicjowania reakcji, poprzez osiągnięcie punktu

żelowania, aż do pełnego usieciowania polimeru [11]. Należy jednak zaznaczyć, że wartości temperatury żelowania ( $t_{gel}$ ) wyznaczone metodą chemoreologiczną lub na podstawie pomiarów temperaturowych nie zawsze muszą być zgodne, co zresztą zaobserwowaliśmy w naszych badaniach.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Otrzymywanie kompozycji UP/PUR typu IPN, formowanie próbek do badań i zasady ich oznakowania

Szczegółowy opis zastosowanych surowców, warunków syntezy prepolimeru izocyjanianowego, jego przedłużania do składnika PUR oraz sposobu otrzymania kompozycji IPN przedstawiliśmy we wcześniejszej pracy [2]. Obecnie natomiast podajemy tylko najważniejsze informacje dotyczące sposobu przygotowania próbek do badań.

Do wytworzenia prepolimeru izocyjanianowego zastosowano 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu (TDI) oraz polieteru typu oligo(oksypropyleno)diolu („Rokopol D2002”), lub odpowiedniego triolu („Rokopol R330”). Prepolimery izocyjanianowe przedłużano 1,4-butanodiolem (BD) lub trimetylopropanem (TMP). Jako składnik poliestrowy zastosowano styrenowe roztwory poliesteru nienasyconego (wytworzonego z równomolowych ilości bezwodników maleinowego i ftalowego oraz 2,2'-oksydietanolu i 1,2-propanodiolu), wykorzystywanego w ZCh Organika-Sarzyna do wyrobu żywicy „Polimal 103” (liczba kwasowa 32 mg KOH/g).

Do odpowiednio stężonego roztworu UP w styrenie wprowadzano styrenowy roztwór PUR o znanym stężeniu i homogenizowano otrzymaną mieszaninę. Następnie dodawano układ utwardzający złożony z 4 % mas. wodoronadtlenku ketonu metylowoetylowego (MEKPO) jako inicjatora oraz 0,4 % mas. soli kobaltu ( $Co^{2+}$ ) w charakterze przyspieszacza (udziały procentowe są podane w stosunku do całkowitej masy UP i ST).

Ciekłe kompozycje wylewano do form teflonowych z przekładką silikonową o wyciętych otworach, umożliwiających formowanie znormalizowanych kształtek do badań. Utwardzanie zachodziło w następujących warunkach (ustalonych w wyniku badań wstępnych): początkowo co najmniej 12 h w temperaturze pokojowej, po czym 1 h w temp. 60 °C, 1 h w temp. 70 °C i kolejne 24 h w temp. 80 °C (dotwardzanie). Następnie próbki wyjmowano i sezonowano w ciągu co najmniej 24 h w temperaturze pokojowej.

W taki sposób otrzymano szereg próbek IPN różniących się składem chemicznym i rodzajem użytego PUR. Składniki poliuretanowe kompozycji IPN otrzymane przy użyciu „Rokopolu D2002” i BD oznaczono symbolem **d2b**, składniki syntezowane z „Rokopolu D2002” i TMP — symbolem **d2t**, składniki wytworzone z „Ro-

kopolu R330” i BD — jako **r3b**, a składniki otrzymane z „Rokopolu R330” i TMP — symbolem **r3t**.

W celu identyfikacji ilościowej wprowadziliśmy następujący sposób kodowania próbek: xPURy, gdzie: x — procentowa zawartość PUR w kompozycji IPN, y — ilość styrenu zawartego w żywicy UP zastosowanej do sporządzenia danej kompozycji oraz PUR — typ użytego poliuretanu. Na przykład, kompozycja 10**r3t**40 odnosi się do układu IPN wytworzonego z żywicy UP oraz składników PUR o symbolu **r3t**, przy czym zawiera ona 10 % PUR i 90 % (100 % — 10 %) żywicy UP, w której 40 % stanowi ST.

### Metodyka badań

#### Badania chemoreologiczne

Właściwości reologiczne kompozycji znajdujących się jeszcze w stanie ciekłym (od chwili zmieszania składników kompozycji do osiągnięcia punktu żelowania) oznaczano wykorzystując reometr obrotowy typu CS (regulowane naprężenie ścinające) „RheoStress<sup>®</sup> RS50” firmy Haake z układem pomiarowym typu płytka–płytko. Średnica płytek pomiarowych wynosiła 20 mm, a szerokość szczeliny pomiędzy nimi 1 mm. Układ pomiarowy był termostatowany, co umożliwiło realizację sieciowania próbek w temp. 20 °C.

Próbkę cieczy wypełniającą szczelinę pomiędzy równoległymi płytkami poddawano działaniu sinusoidalnych naprężeń ścinających o stałej amplitudzie wynoszącej 30 Pa i częstotliwości 10 Hz. W sposób ciągły rejestrowano zmiany dynamicznego modułu sprężystości postaciowej  $G'_f$ , dynamicznego modułu stratności postaciowej  $G''_f$ , współczynnika stratności mechanicznej  $tg\delta$  oraz rzeczywistej wartości dynamicznej lepkości zespolonej  $|\eta^*|$ . Oznaczane parametry wiążą ze sobą następujące zależności:

$$G_{f(\omega)}^* = G'_{f(\omega)} + iG''_{f(\omega)} \quad (1)$$

$$tg\delta = G''_f / G'_f \quad (2)$$

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (3)$$

$$\eta' = \frac{G'_f}{\omega}, \quad \eta'' = \frac{G''_f}{\omega} \quad (4)$$

gdzie:  $G_f^*$  — zespolony moduł sprężystości postaciowej (Pa),  $\eta'$  — rzeczywista lepkość dynamiczna (Pa · s),  $\eta''$  — urojona lepkość dynamiczna (Pa · s),  $\omega$  — prędkość kątowna =  $2\pi \cdot f$  (Hz), przy czym  $f$  — częstotliwość oscylacji (Hz).

Punkt przecięcia się krzywych przedstawiających zależności modułów zachowawczego  $G'_f$  i stratności  $G''_f$  w funkcji czasu reakcji, odpowiadający wartości  $tg\delta = 1$ , przyjęto jako punkt żelowania [12].

Na podstawie pomiarów, na drodze ekstrapolacji krzywych doświadczalnych  $G'_f = f(t)$ , oszacowano wartości modułów  $G'_{f,obl}$  po całkowitym utwardzeniu kom-

pozycji, które w temp. 20 °C następuje dopiero po upływie 48 h.

Tak obliczone wartości modułu sprężystości postaciowej  $G'_{f,obl}$  przeliczono na wartości modułów sprężystości podłużnej ( $E'_{f,obl}$ ) korzystając z ogólnej zależności [13]:

$$E'_{f,obl} = 2G'_{f,obl}(1 + \nu) \quad (5)$$

gdzie:  $\nu$  — współczynnik Poissona.

Współczynniki Poissona odnoszące się do badanej przez nas kompozycji IPN obliczono zgodnie z zasadą addytywności, stosowaną w przypadku mieszanin polimerowych. Do obliczeń przyjęto podane w literaturze wartości ( $\nu = 0,5$  w odniesieniu do PUR i  $\nu = 0,37$  w odniesieniu do UP) [13].

Przeliczenia modułów dokonano w celu porównania obliczonych wartości  $E'_{f,obl}$  z rzeczywistymi wartościami modułu Younga wyznaczonymi opisaną poniżej metodą DMTA.

#### Badania dynamicznych właściwości mechanicznych

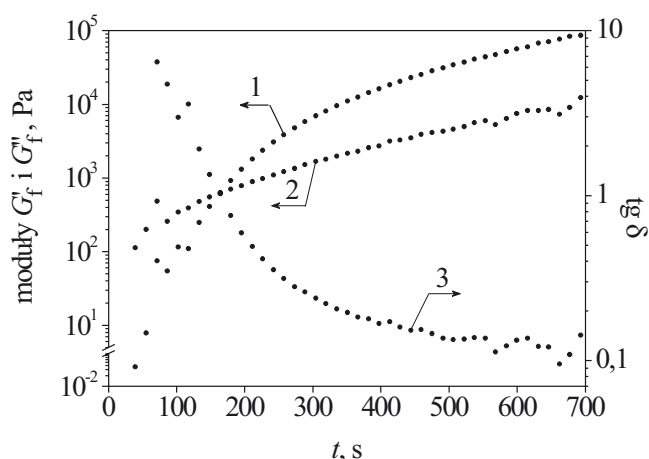
Do oznaczania dynamicznych właściwości mechanicznych metodą analizy termicznej (DMTA) stosowano termoanalyzer „DMA 2980” firmy TA Instruments. Pomiar przeprowadzono zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 6721-1. Przygotowane do tego celu próbki kompozycji IPN miały kształt prostopadłościanów o wymiarach 35 × 7 × 2 mm. Umieszczano je w uchwytach aparatu i poddawano działaniu naprężeń zginających w warunkach stałego wzrostu temperatury z szybkością 1 deg/min, z przyjętym odkształceniem wynoszącym 0,02 %. Prowadzono zapis zmian wartości zachowawczego modułu Younga podczas zginania  $E'_f$ , modułu stratności  $E''_f$  i współczynnika stratności mechanicznej  $\text{tg} \delta$  w funkcji temperatury (w przedziale od -80 °C do +120 °C) oraz częstotliwości działania naprężeń (w przedziale 1–100 Hz).

#### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zaobserwowane przez nas charakterystyczne zmiany modułów  $G'_f$ ,  $G''_f$  oraz  $\text{tg} \delta$  kompozycji IPN w funkcji czasu przedstawia rys. 1. Odpowiednie krzywe na tym rysunku obrazują kolejne etapy procesu sieciowania [3], mianowicie:

— Kompozycja IPN przed osiągnięciem punktu żelowania charakteryzuje się stopniowo rosnącym modułem stratności  $G''_f$  (krzywa 2), co jest wynikiem zwiększającego się ciężaru cząsteczkowego, natomiast wartości modułu zachowawczego  $G'_f$  (krzywa 1) w tym obszarze są bardzo małe i w przypadku niewielkich częstotliwości działania naprężeń są bliskie 0. Na tym etapie mieszanina IPN ma charakter cieczy lepkosprężystej.

— Obszar krytyczny rozpoczyna się gwałtownym wzrostem wartości modułu  $G'_f$ , co jest efektem żelowania kompozycji i rosnącej gęstości usieciowania układu polimerowego. W punkcie przecięcia się krzywych  $G'_f = f(t)$  i  $G''_f = f(t)$  wartość współczynnika stratności  $\text{tg} \delta = 1$ ,



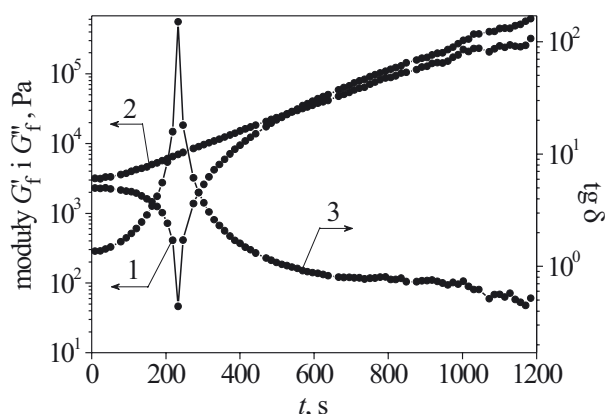
Rys. 1. Zależności modułu zachowawczego ( $G'_f$  — krzywa 1), modułu stratności ( $G''_f$  — krzywa 2) i współczynnika stratności mechanicznej ( $\text{tg} \delta$  — krzywa 3) od czasu żelowania ( $t$ ) kompozycji IPN 10r3t40

Fig. 1. Dependence of storage modulus ( $G'_f$  — curve 1), loss modulus ( $G''_f$  — curve 2) and loss tangent ( $\text{tg} \delta$  — curve 3) on gelation time ( $t$ ) of IPN 10r3t40 composition

po czym  $G'_f$  osiąga wartość większą od  $G''_f$ , w związku z czym  $\text{tg} \delta$  maleje [wartości <1, por. równanie (2)].

— Po przekroczeniu punktu żelowania (*gel point* — GP) moduł  $G'_f$  stopniowo wzrasta, aż do osiągnięcia znacznej wartości charakterystycznej dla produktu utwardzonego. Na tym etapie mamy do czynienia ze skondensowanym ciałem.

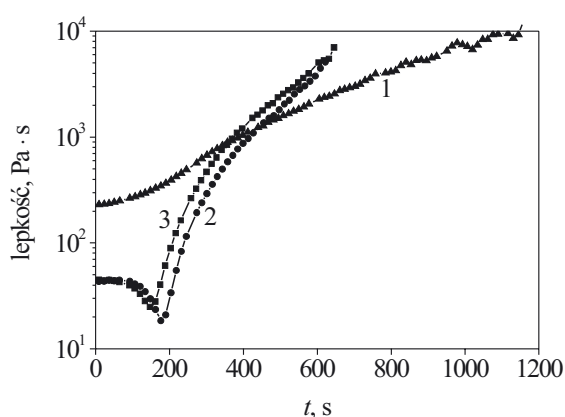
W początkowym stadium procesu, w odniesieniu do niektórych ciepłych jeszcze kompozycji IPN, można zaobserwować występowanie charakterystycznego maksimum  $\text{tg} \delta$ , odpowiadającego minimum funkcji  $G'_f = f(t)$  (rys. 2).



Rys. 2. Zależności modułu zachowawczego ( $G'_f$  — krzywa 1), modułu stratności ( $G''_f$  — krzywa 2) i współczynnika stratności mechanicznej ( $\text{tg} \delta$  — krzywa 3) od czasu żelowania ( $t$ ) kompozycji IPN 20d2t20

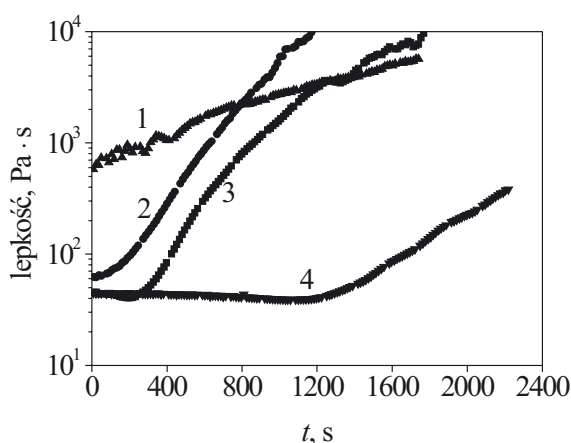
Fig. 2. Dependence of storage modulus ( $G'_f$  — curve 1), loss modulus ( $G''_f$  — curve 2) and loss tangent ( $\text{tg} \delta$  — curve 3) on gelation time ( $t$ ) of IPN 20d2t20 composition

Gwałtowny, o ponad 90 %, spadek modułu  $G'_f$  w pierwszych minutach od chwili zmieszania składników kompozycji jest tożsamy ze znacznym zmniejszeniem się jej lepkości, co jest spowodowane wzrostem temperatury związanym z zapoczątkowaniem egzotermicznej reakcji rodnikowego sieciowania z udziałem styrenu. Rezultaty te dobrze korelują ze zmianami temperatury żelującej mieszaniny, obserwowanymi podczas badań wykonywanych z zastosowaniem „żelpenetratora” i szczegółowo opisanych we wcześniejszej naszej pracy [10]. Po pewnym czasie (zależnym od rodzaju kompozycji, lecz nieprzekraczającym 5 min) lepkość wzrasta w wyniku postępu polimeryzacji, przy czym, jak widać na



Rys. 3. Zmiany lepkości ( $\eta$ ) podczas procesu żelowania zawierających 10 % PUR kompozycji IPN 10d2ty różniących się udziałem styrenu ( $y$ ): 1 —  $y = 10$ , 2 —  $y = 20$ , 3 —  $y = 30$

Fig. 3. Changes of viscosity ( $\eta$ ) during the gelation process of IPN 10d2ty compositions, containing 10 % of PUR and differing in styrene part ( $y$ ): 1 —  $y = 10$ , 2 —  $y = 20$ , 3 —  $y = 30$



Rys. 4. Zmiany lepkości ( $\eta$ ) podczas procesu żelowania zawierających 20 % PUR kompozycji IPN 20d2ty różniących się udziałem styrenu ( $y$ ): 1 —  $y = 10$ , 2 —  $y = 20$ , 3 —  $y = 30$ , 4 —  $y = 40$

Fig. 4. Changes of viscosity ( $\eta$ ) during the gelation process of IPN 20d2ty compositions, containing 20 % of PUR and differing in styrene part ( $y$ ): 1 —  $y = 10$ , 2 —  $y = 20$ , 3 —  $y = 30$ , 4 —  $y = 40$

rys. 3, im większy jest udział styrenu w układzie, tym szybszy przyrost lepkości. Styren, który na etapie wytwarzania składników kompozycji spełnia wyłącznie rolę obojętnego rozpuszczalnika ułatwiającego homogenizację PUR i UP, teraz ulega typowej kopolimeryzacji z poliestrem nienasyconym.

Znacznie wolniej wzrasta lepkość kompozycji IPN zawierających 20 % PUR. Wówczas charakterystyczne minimum lepkości występuje po dłuższym czasie, w związku z powolniejszym przebiegiem reakcji sieciowania; w wielu przypadkach minimum to może wcale nie wystąpić (rys. 4).

Za pomocą wybranego przez nas układu pomiarowego typu płytka–płytkę w badaniach początkowego stadium reakcji, gdy kompozycje IPN charakteryzują się małą lepkością, można oznaczać jedynie względne zmiany lepkości. Wartości bezwzględne uzyskiwane w takim pomiarze są natomiast obarczone dużym błędem wynikającym z faktu, że zakres pomiarowy przyrządu został dobrany tak, aby możliwe było monitorowanie zmian lepkości w szerokim przedziale czasu — aż do punktu żelowania badanej mieszaniny. W praktyce przyjmuje się, że osiągnięcie przez układ lepkości rzędu  $10^3$  Pa · s jest już równoznaczne z przekroczeniem GP [14].

Zgodnie z teorią liniowej lepkośćsprężystości materiałów polimerowych, na wartości modułów mechanicznych i tangensa kąta stratności wywiera wpływ, obok temperatury, także częstotliwość działania sinusoidalnie zmiennych naprężeń [15]. Pozwala to na dodatkową charakterystykę badanych układów na podstawie zależności wybranej właściwości mechanicznej od częstotliwości. Żelowanie układów IPN następowało raczej szybko (czas żelowania <10 min w odniesieniu do ponad 70 % badanych kompozycji), co pociągało za sobą dość znaczne zmiany wartości uzyskiwanych doświadczalnie i tym samym uniemożliwiało nam zbadanie właściwości lepkośćsprężystych w funkcji częstotliwości drgań układu pomiarowego. Nasz układ pomiarowy pozwalał na wykonanie pomiarów w przedziale częstotliwości 1–100 Hz, przy czym cykl zmian właściwości dynamicznych w tym przedziale częstotliwości zachodził w ciągu ok. 2 min. W przypadku badanych układów o czasie życia krótszym niż 10 min niemożliwe było uzyskanie wiarygodnych zależności częstotliwościowych. W przypadku UP zasadnicze zmiany właściwości reologicznych są osiągnięte na wczesnym etapie procesu żelowania, zwykle wówczas gdy konwersja nie przekracza 5 % i są efektem tworzenia się mikrożelowych części [16].

Punkt żelowania kompozycji IPN wyznaczony jako chwila zrównania się modułów  $G'_f$  i  $G''_f$  pojawia się nieco wcześniej niż reologiczny GP przyjęty na podstawie osiągnięcia przez układ lepkości  $10^3$  Pa · s [17]. W przypadku rozważanych tu kompozycji IPN czasy osiągnięcia GP wyznaczone wcześniej z pomiarów reologicznych ( $\eta = 10^3$  Pa · s) są dwukrotnie dłuższe niż te wy-

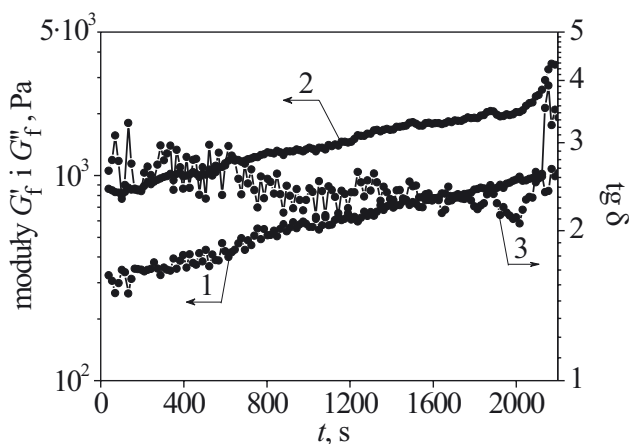
naczone obecnie w pomiarach chemoreologicznych a odpowiadające osiągnięciu wartości  $\text{tg}\delta = 1$ .

**T a b e l a 1.** Czasy żelowania w temp. 20 °C kompozycji IPN wyznaczone na podstawie pomiarów chemoreologicznych  
**T a b l e 1.** Gelation times at temp. 25 °C of IPN compositions determined on the basis of chemorheological measurements

Skład kompozycji		Komponenty PUR w kompozycji IPN			
ilość ST w UP % mas.	ilość PUR w IPN % mas.	d2b	d2t	r3b	r3t
		czasy żelowania, s			
20	10	193,87	200,90	271,73	438,77
	20	305,17	535,63	628,16	1310,12
30	10	157,73	176,00	247,70	289,83
	20	265,92	490,54	521,48	437,14
40	10	140,24	158,32	164,67	165,70
	20	253,05	366,70	363,31	402,55

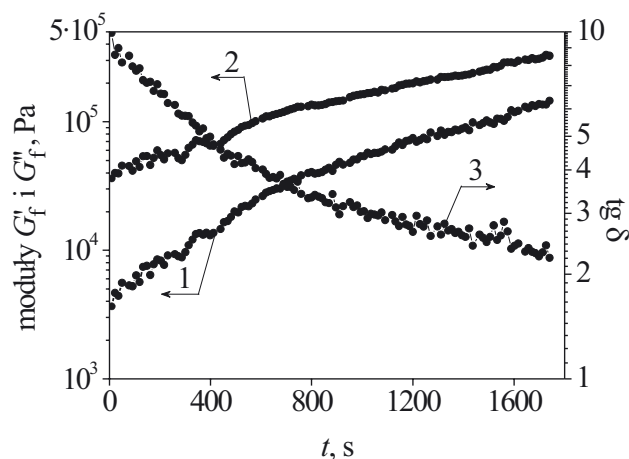
Z odpowiednich danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że na szybkość osiągnięcia GP wyraźnie wpływa skład chemiczny syntezowanych kompozycji IPN. Jeżeli porówna się układy IPN o jednakowej zawartości ST, to z najmniejszą szybkością żelują mieszaniny z udziałem PUR r3t, a więc o strukturze najbardziej rozgałęzionej, natomiast najszybciej — wytworzone z poliuretanu liniowego d2b. Także większy udział PUR w kompozycji przedłuża czas żelowania ( $t_{\text{zel}}$ ). Można więc przyjąć, że dodatkowa tworząca się sieć poliuretanowa, zwłaszcza splątanie łańcuchów PUR, stanowi przeszkodę dla wnikania styrenu i jego szybkiej kopolimeryzacji ze składnikiem UP.

Rysunek 5 wskazuje, że kompozycja IPN o dużej zawartości PUR (30 %) i wynoszącej również 30 % zawar-



**Rys. 5.** Zmiany modułu zachowawczego ( $G'_f$  — krzywa 1), modułu stratności ( $G''_f$  — krzywa 2) i współczynnika stratności mechanicznej ( $\text{tg}\delta$  — krzywa 3) w funkcji czasu żelowania ( $t$ ) kompozycji IPN 30r3t30

**Fig. 5.** Changes of storage modulus ( $G'_f$  — curve 1), loss modulus ( $G''_f$  — curve 2) and loss tangent ( $\text{tg}\delta$  — curve 3) versus gelation time ( $t$ ) of IPN 30r3t30 composition

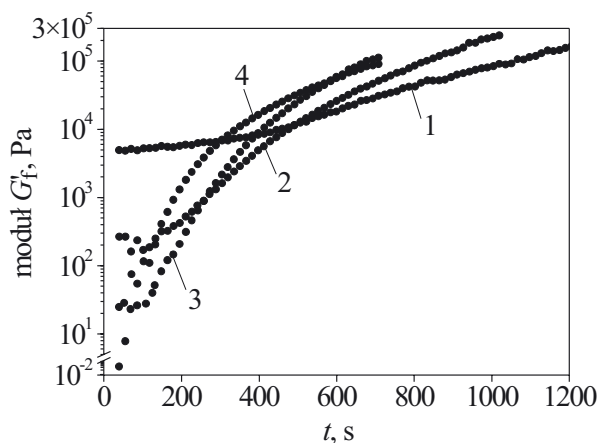


**Rys. 6.** Zmiany modułu zachowawczego ( $G'_f$  — krzywa 1), modułu stratności ( $G''_f$  — krzywa 2) i współczynnika stratności mechanicznej ( $\text{tg}\delta$  — krzywa 3) w funkcji czasu żelowania ( $t$ ) kompozycji IPN 20d2t10

**Fig. 6.** Changes of storage modulus ( $G'_f$  — curve 1), loss modulus ( $G''_f$  — curve 2) and loss tangent ( $\text{tg}\delta$  — curve 3) versus gelation time ( $t$ ) of IPN 20d2t10 composition

tości ST żeluje z małą szybkością, co powoduje powolny, nieznaczny wzrost wartości modułów. Podobny przebieg zmian  $G'_f$ ,  $G''_f$  i  $\text{tg}\delta$  obserwuje się w przypadku kompozycji zawierających niewielkie ilości styrenu (10 %, rys. 6). W takich przypadkach przyjęty sposób wyznaczenia czasu żelowania nie daje wartości realnych, ponieważ czas ten jest tak długi, że, praktycznie biorąc, przekracza zakres pomiaru stosowaną przez nas metodą.

Z porównania przedstawionych na rys. 7 krzywych ilustrujących zmiany modułu  $G'_f$  podczas żelowania

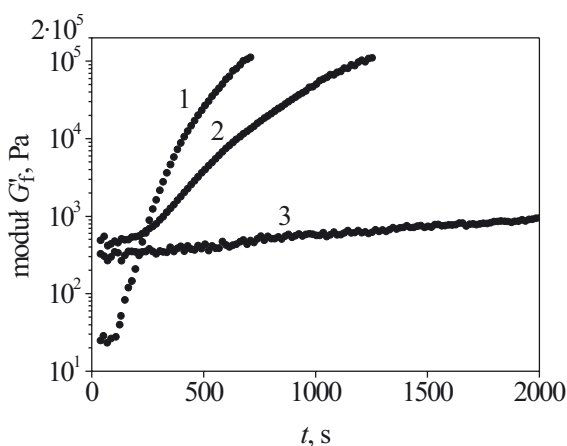


**Rys. 7.** Zmiany modułu zachowawczego ( $G'_f$ ) w funkcji czasu żelowania ( $t$ ) zawierających 10 % PUR kompozycji IPN 10r3ty różniących się udziałem styrenu ( $y$ ): 1 —  $y = 10$ , 2 —  $y = 20$ , 3 —  $y = 30$ , 4 —  $y = 40$

**Fig. 7.** Changes of storage modulus ( $G'_f$ ) versus gelation time ( $t$ ) of IPN 10r3ty compositions, containing 10 % of PUR and differing in styrene part ( $y$ ): 1 —  $y = 10$ , 2 —  $y = 20$ , 3 —  $y = 30$ , 4 —  $y = 40$

kompozycji IPN różniących się zawartością ST wynika, że najszybszy przyrost modułu obserwuje się w przypadku kompozycji zawierających 40 % styrenu (krzywa 4). Świadczy to o wcześniejszym konstytuowaniu się usieciowanej struktury w tym układzie, co powoduje szybsze dochodzenie do GP z równoczesnym osiągnięciem większej końcowej wartości modułu  $G'_f$ . Jak wykazaliśmy w poprzedniej pracy [2], w odniesieniu do kompozycji 10r3t40 typu IPN wiąże się to z powstaniem układu dwufazowego z jednoskładnikową (poliestrową) matrycą i dwuskładnikową (poliuretanowo-poliestrową) fazą rozproszoną.

Analizując zmiany modułu  $G'_f$  kompozycji IPN o różnej zawartości PUR można stwierdzić, zgodnie zresztą z oczekiwaniem, że im większy jest udział poliuretanu, tym wolniejszy staje się przyrost modułu  $G'_f$ , a jego końcowa wartość ustala się na niższym poziomie (rys. 8). Układy te charakteryzują się więc powolniejszym procesem tworzenia usieciowanej struktury i późniejszym



Rys. 8. Zmiany modułu zachowawczego ( $G'_f$ ) w funkcji czasu żelowania ( $t$ ) kompozycji IPN o różnym udziale poliuretanu i zawierających 30 % ST (xr3t30): 1 —  $x = 10$ , 2 —  $x = 20$ , 3 —  $x = 30$

Fig. 8. Changes of storage modulus ( $G'_f$ ) versus gelation time ( $t$ ) of IPN (xr3t30) compositions, containing 30 % of ST and differing in PUR part ( $x$ ): 1 —  $x=10$ , 2 —  $x=20$ , 3 —  $x=30$

osiąganiem GP. Moduł początkowy jest tym większy, im większa jest wyjściowa lepkość układu. Charakter przebiegu zarejestrowanych funkcji  $G'_f = f(T)$  zależy od ilości PUR w kompozycjach xr3t30 typu IPN, ale nie od budowy chemicznej poliuretanu. W przypadku takich kompozycji zwykle tworzy się układ heterofazowy z dwuskładnikową matrycą (PUR-UP) i jednoskładnikową fazą rozproszoną (UP) [2].

Metodą długofalowego prognozowania właściwości tworzyw [ekstrapolacja funkcji  $G'_f = f(t)$  do  $t = \infty$ ] graficznie oszacowaliśmy graniczne wartości modułów zachowawczych ( $G'_{f,obl}$ ), które, teoretycznie biorąc, odpowiadają modułom charakterystycznym dla w pełni usieciowanych próbek IPN (tabela 2).

Wartości modułów z tabeli 2 przeliczyliśmy wg wzoru (5) na wartości modułów zachowawczych Younga sprężystości podłużnej ( $E'_{f,obl}$ ).

T a b e l a 2. Obliczone metodą długofalowego prognozowania właściwości tworzyw graniczne wartości modułu ( $G'_{f,obl}$ ), syntetyzowanych kompozycji IPN

T a b l e 2. Boundary values of  $G'_f$  modulus of synthesized IPN compositions, calculated using the method of long-term forecasting of plastics' properties ( $G'_{f,obl}$ )

Skład kompozycji		Komponenty PUR zastosowane do sporządzenia kompozycji IPN			
ilość ST w UP % mas.	ilość PUR w IPN % mas.	d2b	d2t	r3b	r3t
		Wartości $G'_f$ , MPa			
10	10	118,1	136,0	111,6	107,9
	20	50,5	39,8	42,5	36,4
20	10	241,8	213,5	172,8	177,6
	20	192,7	171,7	72,3	80,9
30	10	449,6	283,6	235,8	276,0
	20	30,1	86,5	61,8	33,2
	30	—	—	—	1,18
40	10	353,6	403,3	320,0	241,9
	20	3,61	4,18	2,24	2,15

T a b e l a 3. Określone metodą DMTA w temp. 20 °C wartości równowagowych modułów zachowawczych Younga [ $E'_{f(20\text{ °C})}$ ] próbek sieciowanych w realnym procesie utwardzania (warunki rosnącej temperatury) w zależności od częstotliwości drgań wymuszonych

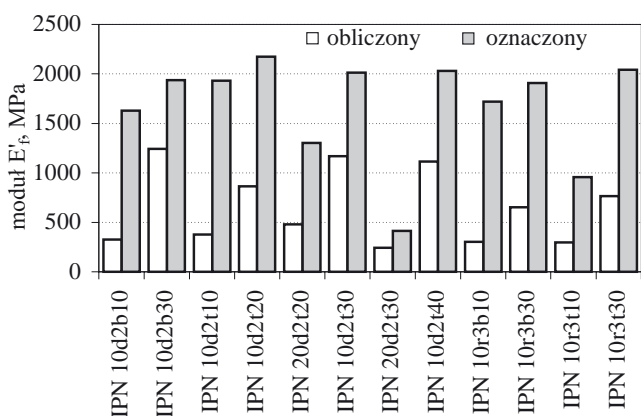
T a b l e 3. Equilibrium values of Young's modulus ( $E'_{f(20\text{ °C})}$ ) of the samples crosslinked in the real curing process (rising temperature conditions) dependent on the frequency of forced vibration

Oznaczenie próbki IPN	Częstotliwość drgań wymuszonych		
	1 Hz	5 Hz	10 Hz
Wartości $E'_{f(20\text{ °C})}$ , MPa			
10d2b10	1630	1825	1897
20d2b10	1098	nie oznaczano	nie oznaczano
30d2b10	67,90	83,33	98,77
10d2b30	1938	2021	2051
30d2b30	1292	1338	1361
10d2t10	1930	nie oznaczano	nie oznaczano
20d2t10	1432	nie oznaczano	nie oznaczano
30d2t10	76,1	96,71	107
10d2t20	2295	nie oznaczano	nie oznaczano
20d2t20	1413	nie oznaczano	nie oznaczano
10d2t30	2014	2088	2114
20d2t30	469,1	nie oznaczano	nie oznaczano
10d2t40	2032	nie oznaczano	nie oznaczano
10r3b10	1719	1997	2105
30r3b10	532,4	596,7	635,3
10r3b30	1908	2011	2063
30r3b30	124,7	150,5	156,9
10r3t10	960,6	1587	1690
30r3t10	508,2	365,2	390,9
10r3t30	2042	2127	2166

Sposób ten zastosowaliśmy po to, aby sprawdzić czy na podstawie przebiegu izotermicznego procesu żelowania można wnioskować o właściwościach mechanicznych próbek, otrzymywanych w rzeczywistym procesie sieciowania wytworzonych kompozycji IPN, czyli sieciowania w warunkach stopniowego wzrostu temperatury. Przeprowadzona niezależnie w tym celu analiza DMTA takich próbek umożliwiła m.in. wyznaczenie w temp. 20 °C równowagowych wartości modułów zachowawczych Younga [ $E'_{f(20\text{ }^{\circ}\text{C})}$ ] każdej z kompozycji IPN. W tabeli 3 przedstawiono wartości  $E'_{f(20\text{ }^{\circ}\text{C})}$  w tej właśnie temperaturze.

Analiza przedstawionych w tabeli 3 danych prowadzi do wniosku, że, zgodnie z oczekiwaniem, o wartości modułów  $E'_{f(20\text{ }^{\circ}\text{C})}$  omawianych kompozycji IPN decyduje (niezależnie od częstotliwości) ich skład chemiczny. Zwiększająca się zawartość styrenu powoduje osiąganie większych wartości modułów, co należy tłumaczyć wzrostem sztywności układu wskutek sieciowania. Zwiększanie ilości PUR wywołuje natomiast efekt plastyfikujący — zmniejszenie  $E'_{f(20\text{ }^{\circ}\text{C})}$  podczas gdy budowa chemiczna poliuretanu i w tym przypadku nie wpływa na oznaczane wartości tego modułu.

Porównanie rzeczywistych wartości modułów zachowawczych Younga  $E'_{f(20\text{ }^{\circ}\text{C})}$  z wartościami oszacowanymi metodą długofalowego prognozowania na podstawie analizy chemoreologicznej ( $E'_{f,obl}$ ) wskazuje, że wartości obliczone we wszystkich przypadkach są zdecydowanie mniejsze od doświadczalnych (rys. 9). W związku z tym nie można, na podstawie tendencji zmian modułów mechanicznych w początkowym stadium izotermicznego (w temp. 20 °C) procesu sieciowania kompozycji IPN wnioskować o bezwzględnej wartości modułu  $G'_f$  tworzywa całkowicie usieciowanego w realnym pro-



Rys. 9. Porównanie wartości modułu zachowawczego Younga obliczonych na podstawie analizy chemoreologicznej ( $E'_{f,obl}$  — słupki białe) i doświadczalnego oznaczanego metodą DMTA w temp. 20 °C ( $E'_{f(20\text{ }^{\circ}\text{C})}$  — słupki szare)

Fig. 9. Comparison of the values of Young modulus — calculated on the basis of chemorheological analysis ( $E'_{f,obl}$  — white columns) and experimentally determined by DMTA at temp. 20 °C ( $E'_{f(20\text{ }^{\circ}\text{C})}$  — gray columns)

cesie. Świadczy to o fakcie, że utwardzanie w temperaturze pokojowej w ciągu 48 h nie prowadzi do pełnego usieciowania badanych przez nas kompozycji IPN, a tym samym do uzyskania optymalnych właściwości tworzywa. Z technologicznego punktu widzenia ważne jest — realizowane zresztą w praktyce — dotwardzanie uformowanych kompozycji IPN w podwyższonej temperaturze w dłuższym czasie. W naszych badaniach, jak już wspomniano, próbki były dodatkowo utwardzane w temp. 80 °C w ciągu 24 h.

W przypadku, gdy w układzie zwiększa się zawartość składnika poliuretanowego, prognozowane właściwości jeszcze bardziej odbiegają od rzeczywistych — przyjmują bardzo małe wartości ze względu na znaczną zmianę kinetyki procesu żelowania spowodowaną dużym udziałem sieci PUR. Nawet w korzystniejszych warunkach sieciowania tych kompozycji, tzn. gdy nie odprowadza się ciepła reakcji, składnik poliuretanowy powoduje opóźnianie procesu odpowiedzialnego za tworzenie się struktur usieciowanych.

Nasze obliczenia potwierdziły ustalony doświadczalnie fakt, że — zgodnie z oczekiwaniem — ze wzrostem zawartości styrenu w kompozycji IPN zwiększa się moduł sprężystości poprzecznej formowanego tworzywa a rosnąca zawartość PUR staje się powodem efektu uplastyczniającego, co skutkuje mniejszymi wartościami tej właściwości. Korzystny wpływ sieci PUR polega natomiast na rozluźnieniu oddziaływań między sztywnymi segmentami polistyrenowo-poliestrowej sieci powstającej w utwardzonym UP i tym samym na wzroście elastyczności materiału typu IPN w porównaniu z „czystą” usieciowaną żywicą UP.

## PODSUMOWANIE

Ze względu na ograniczoną termodynamiczną mieszalność PUR i UP, w wyniku połączenia roztworów procesowych PUR/ST i UP/ST otrzymuje się układ, w którym od samego początku dochodzi do separacji fazowej. W tych warunkach przebiega równocześnie proces żelowania kompozycji, którego czas jest funkcją jej składu. Na przedłużenie czasu żelowania wpływa zwiększenie ilości PUR w układzie IPN oraz zmniejszenie ilości styrenu. Równocześnie z przedłużeniem  $t_{zel}$  zmniejsza się efekt egzotermiczny odpowiadający kopolimeryzacji styrenu z poliestrem nienasyconym, co uwidocznia się spadkiem szybkości wzrostu temperatury reagującej mieszaniny. Takie zmiany w analizowanej makrokinetyce badanego przez nas procesu znajdują odzwierciedlenie w powolniejszym wzroście lepkości żelującego układu reakcyjnego i tym samym w wolniejszym przyroście dynamicznego modułu sprężystości postaciowej  $G'_f$ . W wyniku przedłużenia czasu żelowania rośnie tendencja do tworzenia charakterystycznej mikrostruktury z dwuskładnikową matrycą poliuretanowo-poliestrową, co wywiera wpływ na właściwości mechaniczne gotowych kształtek. Słaba mieszalność obu różniących się polar-



nością komponentów takiej matrycy powoduje uzyskiwanie niewielkich tylko wartości dynamicznych modułów sprężystości postaciowej.

*Autorzy składają podziękowanie za udostępnienie aparatury pomiarowej firmie KAMAX z Kańczugi oraz osobiście mgr. inż. Henrykowi Majcherczykowi za pomoc w realizacji pomiarów reometrycznych.*

#### LITERATURA

1. Widmaier J. M.: *Macromol. Symp.* 1995, **93**, 179.
2. Król P., Wojturska J.: *Polimery* 2002, **47**, 242.
3. Pascault J. P., Sautereau H., Verdu J., Williams R. J. J.: „Thermosetting polymers”, Marcel Dekker Inc., New York 2002, str. 315.
4. Chenal J. M., Widmaier J. M.: *Polymer* 2005, **46**, 621.
5. Wojturska J.: Rozprawa doktorska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 2004.
6. Król P., Wojturska J.: *Elastomery* 2003, **4**, nr 6, 3.
7. Król P., Wojturska J.: *Elastomery* 2000, **4**, nr 6, 11.
8. Tang D., Qin C., Cai W., Zhao L.: *Mater. Chem. Phys.* 2003, **82**, 73.
9. Park S. J., Kang J. G., Kwon S. H.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 3841.
10. Król P., Wojturska J.: *Polimery* 2004, **49**, 790.
11. Schramm G.: „Reologia. Podstawy i zastosowania”, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań 1998.
12. Tung C. H.-Y. M., Dynes P. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, **27**, 569.
13. Ramis X., Cadenato A., Morancho J. M., Salla J. M.: *Polymer* 2001, **42**, 9469.
14. Pillot C., Guillet J., Pascault J. P.: *Angew. Makromol. Chem.* 1979, **81**, 35.
15. Ferry J. D.: „Lepkosprężystość polimerów”, WNT, Warszawa 1965.
16. Hsu C. P., Lee L. J.: *Polymer* 1993, **34**, 4517.
17. de la Caba K., Guerrero P., Eceiza A., Mondragon I.: *Polymer* 1996, **37**, 275.

Otrzymano 1 IV 2005 r.