

УДК 541.64:539.2:547.538.141

ГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТА
И СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

Липатова Т.Э., Шевчук Е.С., Шилов В.В.,
Богданович В.А.

Впервые по анионному механизму получены взаимопроникающие сетки на основе олигоэфиракрилатов и сополимера стирола с дивинилбензолом. Методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми и широкими углами определен характер гетерогенности взаимопроникающих сеток и размер их областей. Установлено, что проникновение сеток происходит в основном на надмолекулярном уровне. Характеристики гетерогенной структуры взаимопроникающих сеток определяются не только строением исходных олигомеров, но также и особенностями формирования сеток по механизму безобратной анионной полимеризации и способом постполимеризационной обработки образцов.

Ранее была показана принципиальная возможность приготовления взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) по анионному механизму и методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, изучена гетерогенная структура ВПС на основе олигоэфиракрилата и сополимера стирола с дивинилбензолом в связи с особенностями механизма «живой» анионной полимеризации [1–3]. Однако в результате этих исследований не было получено ответа на вопрос о характере распределения компонентов в ВПС. Последнее связано с тем, что микрородистость индивидуальных анионных сеток обуславливает возникновение интенсивного малоуглового рассеяния [1–4]. Это не позволяет выделить эффекты, связанные с неравномерным распределением компонентов ВПС. Тем не менее, учитывая определенные преимущества анионной полимеризации при получении полимерных сеток [5, 6], представляется необходимым решение вопроса об уровне распределения компонентов в анионных ВПС. Очевидно, при этом можно рассматривать три возможных случая: полное взаимопроникновение фрагментов двух сеток на молекулярном уровне, «взаимопроникновение» компонентов на уровне надмолекулярных образований размером порядка сотен ангстрем и реализация фазового расслоения компонентов на макроуровне. В связи с изложенным нами проведено исследование гетерогенной структуры индивидуальных анионных сеток, полученных полимеризацией α , ω -диметакрил-бис(триэтиленгликоль)фталата (ОЭА-1) и сополимера стирола с дивинилбензолом (СП), а также ВПС на их основе.

Исследуемые вещества были приготовлены следующим образом. В одну из секций трехсекционного сосуда, подпаянного к вакуумной установке, помещали исходный олигомер (ОЭА-1), а в две другие — катализатор и смесь стирола с дивинилбензолом в толуоле при объемном соотношении стирол:ДВБ=9:1. Катализатор — раствор Na-нафталина в ТГФ. После вакуумирования системы сосуд отпаявали и при комнатной температуре катализатор приливали к олигомеру (во всех случаях объемное соотношение олигомер: растворитель было равно 1,3:1). Раствор приобретал вишневую окраску, характерную для олигоэфиракрилатных карбанионов. Через 2 час (до перехода в гелеобразное состояние) к окрашенному олигомеру при-

ливали раствор СП в толуоле. После перемешивания систему выдерживали при комнатной температуре в течение суток. При этом наблюдали постепенное увеличение вязкости системы и изменение вишневой окраски на красно-бурую, свойственную карбанионам сополимера. По истечении трех суток сосуд вскрывали и из полученного геля вырезали пластинки для структурных исследований. Эти образцы помещали в кювету с лавсановыми окнами, которую устанавливали в рентгеновской камере.

Рентгеновские малоугловые исследования проводили в соответствии с ранее описанной методикой [1]. Для образцов в набухшем состоянии первые 10 точек кривой интенсивности рассеяния, как правило, воспроизводились при повторной съемке. В дальнейшем происходили необратимые изменения интенсивности рассеяния набухшими образцами вследствие диффузии растворителя из кюветы. Проверка воспроизводимости кривой рассеяния при повторной съемке набухшего образца служила критерием неизменности его состояния в течение эксперимента. После первого этапа съемки кювету вскрывали и растворитель удаляли в вакууме при комнатной температуре в течение нескольких часов, затем снимали всю дифракционную кривую малоуглового рассеяния данного образца. После этого экстрагировали растворимую часть полимера толуолом в течение 48 час, сушили до постоянного веса в вакууме и повторяли съемку кривой интенсивности малоуглового рассеяния.

Широкоугловые исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2; кривые рассеяния были получены только от экстрагированных образцов.

На основании обработки результатов рентгеновских экспериментов для набухших сеток были получены значения максимальных радиусов областей гетерогенности посредством проведения касательных к кривой логарифма интенсивности малоуглового рассеяния при минимальных углах дифракции [7] и определены значения абсолютной интенсивности при нулевом угле рассеяния, $I(0)$ [8]. Для высущенных в вакууме и экстрагированных образцов, которые затем сушили в вакууме, были получены кривые интенсивности малоуглового рассеяния в более широком диапазоне углов, чем в случае набухших образцов. Это позволило дополнительно рассчитать величины протяженности областей гетерогенной структуры l_c [9] и величины среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\Delta\eta^2$ [10].

Степень набухания сеток определяли как отношение веса набухшего полимера к весу сухого.

На рис. 1 приведены широкоугловые кривые интенсивности для индивидуальных сеток и ВПС (кривые 1–4). Из этих кривых видно, что сетка на основе ОЭА-1 характеризуется наличием одного интенсивного диффузного максимума на дифрактограмме при 19° , тогда как для сетки из СП имеется два максимума (при $9,7$ и 19°). На кривых рассеяния ВПС, содержащих 25 и 50% стирола, в области первого максимума чистой сетки на основе СП наблюдали плечо, высота которого увеличивается с повышением содержания стирола. Для дифракционных максимумов при 19° можно отметить некоторое понижение интенсивности в случае ВПС, содержащей 25% стирола по сравнению с соответствующими кривыми для чистых компонентов. В отличие от этого кривая интенсивности ВПС, содержащей 50% стирола, в области данного максимума является близкой к кривым чистых компонентов.

На рис. 2 показаны кривые интенсивности малоуглового рассеяния (в абр. ед.) для набухших образцов. Видно, что с возрастанием содержания стирола интенсивность рассеяния в набухших и сухих сетках уменьшается. Уменьшение интенсивности рассеяния также наблюдается при переходе от набухших образцов к сухим сеткам идентичного состава.

Из сопоставления рис. 2 и 3 следует, что для экстрагированных образцов характерна меньшая интенсивность рассеяния при больших величинах углов по сравнению с образцами, подвергнутыми только сушке.

В табл. 1 и 2 приведены значения параметров гетерогенной структуры исследуемых систем, рассчитанные на основании полученных экспериментальных данных. Как видно из табл. 1, степень набухания сеток остается практически постоянной при переходе от сетки на основе ОЭА-1 к ВПС, содержащим 25 и 50% стирола. В то же время в чистой сетке на основе стирола степень набухания почти в 2,5 раза выше.

Средние значения максимального радиуса областей гетерогенности в набухших сетках различного состава изменяются в пределах 400–500 Å. Интенсивность при нулевом угле рассеяния в сетке на основе ОЭА-1 наи-

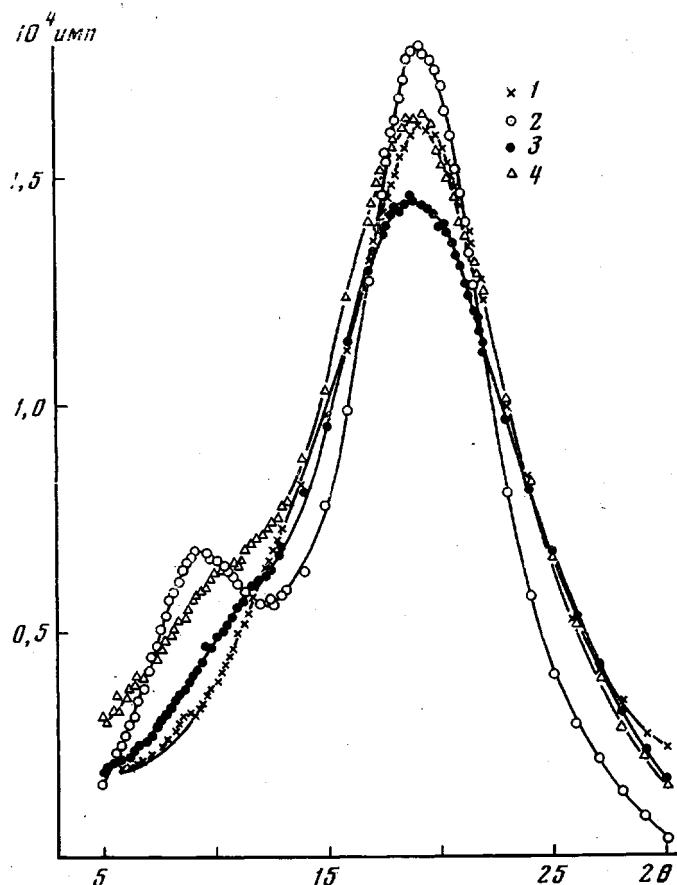


Рис. 1. Широкоугловые кривые рассеяния рентгеновых лучей для индивидуальных сеток и ВПС: 1 — сетка из ОЭА-1, 2 — сетка из стирола, 3, 4 — ВПС, содержащие 25 (3) и 50% стирола (4)

большая. С возрастанием содержания второго компонента эта величина уменьшается. Такие изменения происходят значительно резче, чем изменения соответствующих значений в предположении аддитивности.

Из табл. 2 видно, что в образцах, высушенных в вакууме, по сравнению с набухшими образцами радиусы областей гетерогенности для сеток на основе стирола и ВПС изменяются незначительно, а в сетке из ОЭА-1 резко уменьшаются. В ряду высушенных образцов значения радиуса областей гетерогенности являются наименьшими для сетки на основе ОЭА-1, а с увеличением содержания стирола возрастают. Такая же тенденция наблюдается в изменении протяженности областей гетерогенной структуры в сетках различного состава. Интенсивность рассеяния при нулевом угле в результате перехода от набухших сеток к высушенным в вакууме уменьшается. При этом наибольшие изменения характерны для сетки на основе ОЭА-1. В ряду высушенных в вакууме образцов ВПС различного состава и индивидуальных сеток наибольшее значение $I(0)$ наблюдается для чистой сетки из ОЭА-1, а наименьшее — для сетки из стирола. Средний квадрат флуктуации электронной плотности изменяется при возрастании содержания стирола таким же образом. Однако абсолютные величины изменений являются иным: в то время как интенсивность рассеяния при нулевом угле для сетки из стирола на порядок меньше, чем для сетки из ОЭА-1, $\Delta\eta^2$ при переходе от олигоэфиракрилатной сетки к сетке на основе стирола уменьшается почти на три порядка.

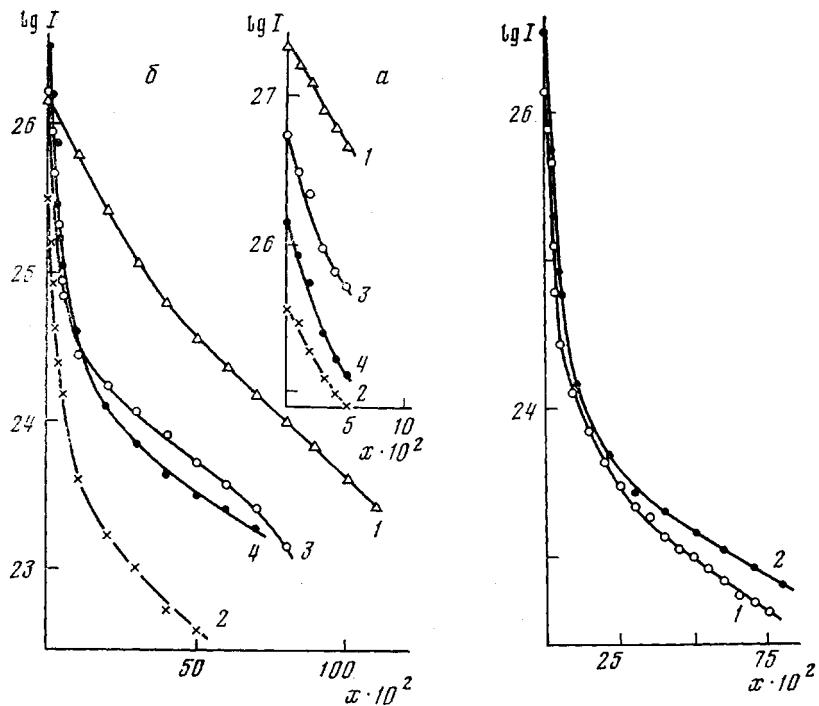


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Малоугловые кривые рассеяния для набухших (а) и высушенных (б) индивидуальных сеток и ВПС. 1 — сетка из ОЭА-1, 2 — сетка из стирола ВПС, содержащие 25 (3) и 50% стирола (4)

Рис. 3. Малоугловые кривые рассеяния для ВПС, экстрагированных тополом и содержащих 25 (1) и 50% стирола (2)

Из табл. 2 также следует, что средние значения максимальных радиусов областей гетерогенности в экстрагированных ВПС по сравнению с соответствующими высушеными в вакууме сетками и даже с набухшими увеличиваются. Аналогичные изменения происходят в величинах протяженности областей гетерогенной структуры. Наибольшее значение $\Delta\eta^2$ характерно для сетки, содержащей 25% стирола, в то время как величины l_c для данных сеток отличаются незначительно. Сопоставление с высушеными в вакууме сетками показывает, что интенсивность рассеяния при нулевом угле в результате экстрагирования возрастает. Однако эти значения все же оказываются меньше соответствующих величин для набухших полимеров. Наибольшая разница наблюдается при этом для сетки, содержащей 25% стирола. Увеличение содержания второй сетки приводит к уменьшению интенсивности рассеяния при нулевом угле в экстрагированных образцах. В то же время значение $\Delta\eta^2$ при этом возрастает. По сравнению с образцами, высушеными в вакууме, средний квадрат флуктуации электронной плотности для экстрагированной ВПС, содержащей 25% стирола, в ~3,5 раза, а для ВПС с 50% стирола в 2 раза выше.

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что на широкоугловых кривых рассеяния ВПС исследуемых составов проявляется максимум, обусловленный характерной ближней упорядоченностью сетки. Это свидетельствует о том, что при 25 и 50% содержании стирола в ВПС существуют области со структурой чистых компонентов. На основании полученных дифракционных данных в области широких углов рассеяния о размерах таких областей можно судить только приблизительно. В частности, при сопоставлении кривых интенсивности чистых компонентов и ВПС с 25%

Таблица 1

Параметры гетерогенной структуры индивидуальных сеток и ВПС на их основе в набухшем состоянии

Состав, содержание стирола, %	Степень набухания *	R, Å	$I(0) \cdot 10^{-22}$, моль ² ·эл ² /см ³
0	2,02	370	147 270
25	1,91	540	29 730
50	1,88	580	13 360
100	4,91	500	4230

* Отношение веса набухшего образца к весу ненабухшего образца.

Таблица 2

Параметры гетерогенной структуры сеток

Состав сополимера стирола, %	R, Å	ℓ_c	$I(0) \cdot 10^{-22}$, моль ² ·эл ² /см ³	$\Delta\eta^2$, моль ² ·эл ² /см ⁶
------------------------------	------	----------	---	--

Высушенные сетки и ВПС

0	140	100	13 360	$4,9 \cdot 10^{-4}$
25	480	200	8103	$0,48 \cdot 10^{-4}$
50	490	340	6974	$0,45 \cdot 10^{-4}$
100	520	320	1480	$0,05 \cdot 10^{-4}$

ВПС на основе ОЭА-1 и стирола после экстрагирования толуолом

25	790	500	13 380	$0,14 \cdot 10^{-4}$
50	630	490	9410	$0,21 \cdot 10^{-4}$

стирола было отмечено, что в области главных дифракционных максимумов для дифрактограммы ВПС характерно отсутствие аддитивности вкладов компонентов. Это может быть следствием того, что размеры областей со структурой сетки из полистирола в данном случае невелики и рассеяние переходными межкомпонентными областями дает сравнительно большой вклад в общую картину рассеяния. При увеличении содержания стирола до 50% величина главного максимума дифрактограммы ВПС становится близкой к аддитивной. Последнее дает основание говорить о том, что при таком соотношении компонентов размеры областей со структурой чистых компонентов по сравнению с ранее рассмотренной ВПС увеличиваются.

Таким образом, на основании дифракционных кривых в области широких углов рассеяния можно сделать вывод об отсутствии в исследуемых ВПС взаимопроникновения компонентов на уровне фрагментов молекулярных цепей. Очевидно, в зависимости от состава в данных полимерах имеются области со структурой сетки из полистирола большего или меньшего размера.

Интенсивное рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами, как известно [11], обусловлено наличием в исследуемых материалах микрофазовой структуры с размерами областей гетерогенности порядка десятков — сотен ангстрем. В соответствии с этим на основании данных, приведенных на рис. 1 и 2, индивидуальные сетчатые полимеры из ОЭА-1 и стирола можно рассматривать как системы, содержащие микрообласти с различной электронной плотностью. Из самых общих соображений понятно, что, поскольку составляющие данных полимеров имеют отличающиеся электронные плотности, интенсивное малоугловое рассеяние набухших сеток можно связывать с неравномерным распределением компонентов в системе сетчатый полимер — олигомер — растворитель. В част-

ности, в сетке на основе ОЭА-1 гетерогенность может быть вызвана наличием микрообластей с преимущественной концентрацией олигомера или растворителя. В сетке на основе стирола это могут быть области, обогащенные мономером и растворителем. В обеих индивидуальных сетках возникновение областей гетерогенности, в конечном счете, можно связывать с неравномерным распределением узлов сетчатой структуры. Такое явление, в свою очередь, обусловлено неравномерностью протекания в объеме системы полимеризационных процессов.

Характерные особенности гетерогенной структуры набухших сеток можно рассмотреть, используя данные об интенсивности рассеяния при нулевом угле и величины значений максимальных радиусов областей гетерогенности (табл. 1). Как известно, интенсивность рассеяния при нулевом угле связана с параметрами гетерогенной структуры рассеивающего материала посредством следующего соотношения [8]:

$$I(0) = NR^5\Delta\rho^2,$$

где N – плотность упаковки областей гетерогенной структуры; R – максимальное значение радиусов этих областей; $\Delta\rho$ – разность электронных плотностей между областями гетерогенной структуры.

Из приведенного выражения следует, что значения $I(0)$ для индивидуальных набухших сеток зависят от соотношения плотностей в системе набухшая сетка – смесь олигомера с растворителем (для сетки из ОЭА-1), либо от соотношения плотностей в системе сетка – смесь мономера с растворителем (для сетки из стирола). Кроме того, эта характеристика зависит от количества дефектных участков сетчатой структуры с малой плотностью сшивки и от размеров этих микрообластей.

Как следует из данных табл. 1, максимальные радиусы областей гетерогенности для сеток на основе ОЭА-1 и стирола равны 370 и 500 Å соответственно. Очевидно, эти размеры характеризуют величины областей с дефектной сшивкой в набухшей сетке. Учитывая несколько больший размер их в сетке на основе стирола, можно отметить, что значительно большая интенсивность рассеяния сеткой из ОЭА-1 обусловлена либо большей концентрацией дефектных областей, либо большими различиями плотностей в разных областях гетерогенной структуры. Сопоставим значения электронных плотностей компонентов исследуемых систем. Эти величины для низкомолекулярных составляющих отличаются незначительно. Они равны 0,471; 0,494 и 0,488 моль·эл/см³ для толуола, ТГФ и стирола соответственно. Электронная плотность сетки из ОЭА-1 равна 0,638, сетки из стирола – 0,564 моль·эл/см³.

В соответствии с этими данными квадраты разностей электронных плотностей для систем, состоящих из чистых сеток и включений растворителя, равны $6,5 \cdot 10^{-3}$ (сетка из стирола) и $15,6 \cdot 10^{-3}$ (сетка из ОЭА-1) моль²·эл²/см⁶. Если при оценке этих величин учитывать тот факт, что сетки находятся в набухшем состоянии, то приведенные данные должны быть изменены, поскольку необходимо рассматривать различия плотностей набухшей сетки и включений растворителя. Рассчитанные с учетом данного фактора разности электронных плотностей в гетерогенной структуре набухших индивидуальных сеток будут иметь значения $2,56 \cdot 10^{-4}$ и $60,8 \cdot 10^{-4}$ моль²·эл²/см⁶ для ОЭА-1 и стирола. Отношение величин произведений $R^5 \cdot \Delta\rho^2$ для сетки на основе ОЭА-1 к соответствующему значению для сетки на основе стирола составляет 5,3. В то же время отношение абсолютных интенсивностей рассеяния при нулевом угле равно 34,8. Сопоставление этих величин показывает, что в сетке на основе ОЭА-1 плотность дефектных областей приблизительно в 6 раз выше, чем в сетке на основе стирола.

Сравнение данных, приведенных в табл. 1 и 2, свидетельствует о том, что при переходе от набухшей сетки из ОЭА-1 к сетке, высущенной в вакууме, происходит резкое уменьшение размеров областей гетерогенности.

Это уменьшение выражено сильнее, чем можно было бы предполагать из линейной усадки сетки в результате удаления растворителя (линейные размеры сетки уменьшаются при этом в 1,26 раза). Как показывает опыт, в результате вакуумной обработки сеток из ОЭА-1 не удается достичь абсолютно полного удаления растворителя. Если гетерогенность исследуемых сеток вызвана неравномерным распределением компонентов, то наблюдаемое резкое сокращение размеров областей гетерогенности при вакуумной обработке необходимо связывать не с макроскопическими изменениями размеров образца, а с уменьшением размеров областей преимущественного скопления растворителя. Этот результат интересно сопоставить с изменением интенсивности рассеяния при нулевом угле. При удалении растворителя $I(0)$ уменьшается в 11 раз, тогда как R^6 уменьшается в 128,8 раза. Таким образом, сравнительно малое изменение $I(0)$ можно связать либо с увеличением дефектности гетерогенной структуры при удалении растворителя, либо с увеличением ее контрастности за счет концентрации последнего в дефектных местах при условии его удаления из остального объема сетки. Как видим, изменениям размеров областей гетерогенности и интенсивности при нулевом угле рассеяния в результате перехода от набухшего состояния к высушенному образцу может быть дана сходная интерпретация в аспекте изменения гетерогенной структуры сеток.

В отличие от сетки из ОЭА-1 при удалении растворителя из сетки на основе стирола радиусы областей гетерогенности остаются приблизительно такими же, как и в набухшей сетке. Однако линейные размеры образца при этом уменьшаются в 1,7 раза. Такое положение может быть связано с тем, что в результате контракции данной сетки происходит перераспределение межмолекулярных химических и физических связей, в результате которого средний радиус областей гетерогенности остается практически неизменным. Увеличение числа дефектных областей, снижение интенсивности при нулевом угле (в 3 раза по сравнению с набухшими образцами), наблюдаемое при контракции, можно связать со значительным уменьшением контрастности новой структуры.

Очень показательными являются изменения значений степени набухания индивидуальных сеток и ВПС (табл. 1) в зависимости от содержания стирола. Тот факт, что набухание ВПС вплоть до 50% стирола остается таким же как у олигоэфиракрилатной сетки, и меньшим более, чем в 2 раза, соответствующего значения для сетки из стирола, свидетельствует о влиянии первой из них на процесс набухания ВПС. Если исходить из предположения о сохранении строения индивидуальных сеток, образующих ВПС, то является очевидным, что олигоэфиракрилатная сетка препятствует увеличению объема второго сетчатого компонента системы. Это соответствует представлению об исследуемых ВПС как о системах, состоящих из матричной сетки на основе ОЭА-1 с внедренной в нее сеткой из стирола. Как следует из данных широкоуглового рассеяния, полного взаимопроникновения компонентов при этом не происходит. Для решения вопроса о характере распределения компонентов на более крупном структурном уровне рассмотрим данные малоуглового рассеяния ВПС.

Как видно из табл. 1, минимальные значения средних величин радиусов областей гетерогенности в ВПС, содержащих 25 и 50% стирола в ~1,5 выше, чем в олигоэфиракрилатной сетке, и даже несколько больше, чем в сетке на основе стирола. Подобного увеличения размеров областей гетерогенности нельзя ожидать исходя из соображений аддитивности вклада компонент.

Анализ значений интенсивности при нулевом угле рассеяния в набухших ВПС показывает, что в сетке, содержащей 25% стирола, соответствующие величины в ~5 раз, а в сетке с 50% данного компонента в 10 раз меньше, чем в чистой олигоэфиракрилатной сетке. Это представляет явное отклонение от аддитивного изменения $I(0)$, причем, сопоставляя эти ве-

личины со значениями максимальных радиусов областей гетерогенности, видим, что такое резкое уменьшение интенсивности рассеяния нельзя объяснить уменьшением размеров областей гетерогенной структуры. Скорее наоборот, большие значения радиусов этих областей способствовали бы возрастанию $I(0)$. В этом случае наблюдаемое уменьшение интенсивности рассеяния при нулевом угле при увеличении содержания стирола в набухших ВПС необходимо связывать с уменьшением количества дефектных областей либо с уменьшением контрастности гетерогенной структуры. Очевидно, для интерпретации подобного факта его необходимо рассматривать в свете представлений о распределении компонентов в полимеризующейся системе и особенностей механизма «живой» анионной полимеризации.

На первом этапе приготовления ВПС в системе образуются фрагменты олигоэфиракрилатной сетки, затем, после добавления стирола, происходит проникновение мономера в пространство между фрагментами зарождающейся матричной сетки. Одновременно с этим осуществляется процесс установления нового равновесного распределения электронов в полимеризующейся системе и происходит инициирование анионной полимеризации стирола за счет перехода электронов от фталатных колец первой сетки. Поскольку единственным источником инициирования анионной полимеризации этого компонента является процесс, предполагающий контакт фталатных колец и мономеров стирола и ДВБ, образование второй сетки в первую очередь происходит в местах, граничащих с фрагментами матричной сетки. В результате этого компоненты второй сетки проникают в дефекты сетки-матрицы.

Плотность сетчатого полимера на основе стирола и ДВБ значительно выше плотности соответствующих мономеров. Поэтому полимеризация стирола в дефектах сетки-матрицы приводит к снижению различий в плотностях элементов гетерогенной структуры набухшей ВПС по сравнению с набухшей сеткой из ОЭА-1. Как следует из сопоставления величин радиусов областей гетерогенности и интенсивностей рассеяния при нулевом угле в чистых компонентах и в ВПС, сформированная таким образом система характеризуется наличием отдельных включений стирол-дивинилбензольной сетки, имеющих размеры порядка сотен — тысяч ангстрем, в олигоэфиракрилатной сетке. Однако представлениям о распределении всего материала проникающей сетки на таком высокодисперсном уровне в матрице ОЭА-1 противоречит уменьшение $I(0)$ с возрастанием содержания стирола от 25 до 50%. Надо полагать, что в ВПС наряду с упомянутыми мелкими областями имеются и более крупные включения сетки из стирола, не дающие вклада в малоугловое рассеяние в данном диапазоне углов.

Изменения радиусов областей гетерогенной структуры ВПС при переходе от набухших сеток к высушеным в вакууме говорят об увеличении отклонений размеров областей гетерогенной структуры от их аддитивных величин. Очевидно, что рассмотренная выше интерпретация изменений гетерогенной структуры олигоэфиракрилатной сетки-матрицы при удалении растворителя уже в случае ВПС, содержащей 25% стирола, оказывается неприменимой. Как следует из табл. 1 и 2, для обеих исследуемых ВПС характерно уменьшение радиусов областей гетерогенности при удалении растворителя. Это уменьшение находится в соответствии с величинами набухания сеток, что может служить подтверждением вывода о распределении стирол-дивинилбензольной сетки в матрице ОЭА-1 в виде высокодисперсных включений.

Из приведенных в табл. 2 значений l_c следует, что с повышением содержания проникающей сетки минимальный размер областей дисперсной фазы возрастает. Это находится в соответствии с широкоугловыми данными. Наблюдаемое при таком возрастании снижение интенсивности рассеяния при нулевом угле и практически неизменные величины $\Delta\eta^2$ свидетельствуют о том, что при увеличении содержания в ВПС второй сетки

либо концентрация областей гетерогенной структуры, либо контрастность гетерогенной структуры уменьшаются. Эти данные подтверждают, что в исследуемых ВПС лишь некоторая часть материала проникающей сетки распределена в олигоэфиракрилатной матрице в виде высокодисперсных включений, размеры которых достаточно малы для возникновения малоуглового рассеяния в регистрируемом интервале углов рассеяния. Кроме этого, необходимо отметить, что в малоугловую дифракцию в данном случае дает вклад собственная гетерогенная структура областей чистой сетки из ОЭА-1 и достаточно больших областей чистой сетки из стирола.

В процессе экстрагирования ВПС сначала переходит в набухшее состояние, при этом проявляется максимальная подвижность фрагментов обеих сеток, вымываются остатки растворителя, олигомер и растворимая часть полимера. В результате последующей контракции после экстрагирования должно происходить образование типичной для подобных полимеров микропористой структуры [1–4]. Степень микропористости и размеры микропор могут определяться следующими факторами: равновесным количеством остаточного растворителя, олигомера и растворимой части полимера, находящихся в дефектных местах сетчатой структуры, и возможностью протекания в сетках релаксационных процессов. В результате протекания таких процессов размеры областей, ранее занимаемых удаленными из объема сетки компонентами, могут изменяться. В полностью эластичной сетке микропоры «заливаются», а в абсолютно жесткой сохраняют свою первоначальную форму. Существенным обстоятельством, влияющим на интенсивность малоуглового рассеяния микропористых объектов, является большая разница электронных плотностей полимер — микропоры. Вследствие этого даже при сравнительно небольшой концентрации микропор (3–4%) интенсивность рассеяния очень высока [4].

Как следует из табл. 2, экстрагирование исследуемых ВПС приводит к увеличению областей гетерогенности по сравнению с набухшими и высушеными в вакууме сетками и к возрастанию интенсивности рассеяния в сравнении с последними. Это является отражением процесса формирования новой, микропористой структуры ВПС. Новым, по сравнению с ранее изученными анионными сетками, является то, что данные ВПС характеризуются все же сравнительно малой интенсивностью рассеяния, в сотни раз меньшей обычно наблюдаемых величин [1–4]. Это обстоятельство мы связываем с тем, что в неэкстрагированном после окончания полимеризации образце происходят дальнейшие процессы спшивания сетки по радикальному механизму. Вследствие этого из объема высушенной сетки не может быть удалена экстрагированием значительная часть незаполимеризованного по анионному механизму олигомера.

Уменьшение интенсивности рассеяния ВПС при возрастании содержания стирола свидетельствует о том, что больший вклад в формирование их микропористой структуры вносит олигоэфиракрилатная сетка. Это является следствием большей дефектности ее структуры. Уменьшение величины $\Delta\eta^2$ при переходе от высушенных сеток к экстрагированным, наоборот, можно объяснить увеличением размеров областей гетерогенности. Отмеченные изменения величины среднего квадрата флуктуации электронной плотности представляются довольно интересным явлением. Казалось бы, что формирование микропористой структуры в результате экстрагирования должно приводить к увеличению гетерогенности, уже существующей в системе. На самом деле гетерогенность уменьшается. Очевидно, это необходимо связывать с глубокой перестройкой структуры ВПС вследствие протекания релаксационных процессов при экстрагировании и последующей контракции сетки.

Таким образом, изучение индивидуальных сеток на основе олигоэфиракрилата и сополимера стирола с ДВБ и ВПС на их основе в набухшем состоянии сразу же после окончания процесса полимеризации в высушеннем и в экстрагированном состояниях показывает, что гетерогенная струк-

тура таких материалов связана с особенностями распределения компонентов полимеризационной системы и с особенностями механизма «живой» анионной полимеризации. Распределение проникающей сетки в олиго-эфирокрилатной осуществляется в виде включений размером сотни — тысячи ангстрем и более. Результаты настоящего исследования ВПС, как и проведенного ранее изучения характера распределения компонентов в ВПС совсем другой природы (полиуретан — полиуретанакрилат) и полученных по иному механизму [12], свидетельствуют о том, что любая ВПС не может представлять собой сетку, в которой происходит проникновение другой сетки на молекулярном уровне. В лучшем случае такое проникновение осуществляется на уровне надмолекулярной организации сетчатых полимеров. При этом не исключено, что небольшая доля проникающей сетки совмещается на уровне фрагментов макромолекул, а также на уровне включений размером в сотни и более ангстрем. Изменения, происходящие в гетерогенной структуре исследуемых сеток в результате проведения последовательных стадий обработки, показывают, что ВПС, по-видимому, в большей степени далеки от равновесного состояния, чем обычные полимерные сетки, вследствие большей заторможенности в ВПС релаксационных процессов.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Институт органической
химии АН УССР

Поступила в редакцию
25 IX 1979

Литература

1. T. E. Lipatova, V. V. Shilov, N. P. Basilevskaya, Yu. S. Lipatov, British Polymer J., 9, 159, 1977.
2. В. В. Шилов, Т. Э. Липатова, Высокомолек. соед., А20, 62, 1978.
3. В. В. Шилов, Т. Э. Липатова, Н. Н. Миненко, Н. П. Базилевская, Е. В. Лебедев, В кн. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 86.
4. Т. Э. Липатова, Л. С. Кузьменко, В. В. Шилов, Высокомолек. соед., А20, 2013, 1978.
5. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
6. J. Herz, P. Rempp, W. Borchard, Advances Polymer Sci., 26, 105, 1976.
7. J. F. Neilson, J. Appl. Phys., 43, 3739, 1972.
8. J. F. Neilson, S. A. Jabarin, J. Appl. Phys., 46, 1175, 1975.
9. G. Porod, Kolloid-Z., 124, 83, 1951.
10. C. Vonk, Calculations with Absolute Intensities in the Program FFSAXS, DSM, Gel-leen, The Netherlands, 1975.
11. A. Guinier, G. Fournet, Small-Angle Scattering of X-Rays, N. Y., 1955.
12. В. В. Шилов, Л. В. Карабанова, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., А20, 643, 1978.

THE HETEROGENEOUS STRUCTURE OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS MADE OF OLIGOESTER ACRYLATE AND COPOLYMER OF STYRENE WITH DIVINYLBENZENE

Lipatova T. E., Shevchuk Ye. S., Shilov V. V., Bogdanovich V. A.

Summary

The interpenetrating polymer networks (IPN) made of oligoester acrylates and copolymer of styrene with divinylbenzene have been synthesised for the first time by the anionic mechanism. The character of the heterogeneity of IPN and dimensions of their domains were estimated by small- and wide-angle X-ray scattering. The supermolecular character of interpenetrating in networks was established. The parameters of the heterogeneous structure of IPN depend both on the structure of initial oligomers and on features of the networks formation by living anionic polymerization and on the post-polymerization treatment of the samples.