

УДК 541.64:536.7

МИКРОФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ПСЕВДОВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Липатов Ю. С., Григорьева О. П., Сергеева Л. М.,
Шилов В. В.

Методом светорассеяния изучено фазовое разделение в процессе получения псевдовзаимопроникающей полимерной сетки на основе сополимера стирола с дивинилбензолом и полибутилметакрилата. Фазовое разделение обусловлено появлением в ходе реакции сополимеризации термодинамической несовместимости компонентов. Процесс фазового разделения протекает по механизму спинодального распада. Кинетика образования псевдовзаимопроникающей сетки определяет начало фазового разделения и существенно влияет на процесс микрофазового разделения в целом. Рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии компонентов и размеры спинодальных структур.

Взаимопроникающие полимерные сетки — новый тип полимерных мнонокомпонентных систем, отличающихся от известных тем, что они представляют собой механически или физически неразделимые смеси трехмерных полимеров [1]. Исследования, проведенные к настоящему времени в этой области [1–6], свидетельствуют о том, что такие сетки, как и обычные сетчатые полимеры, обладают ярко выраженной структурной гетерогенностью, причиной которой является термодинамическая несовместимость компонентов, приводящая к микрофазовому разделению в процессе формирования систем такого рода. Особенность взаимопроникающих сеток заключается в том, что процессы разделения фаз протекают в результате их формирования из однофазной системы, в связи с чем структурные характеристики, а также другие свойства этих систем определяются скоростью и условиями полимеризации компонентов.

Несмотря на отсутствие химических взаимодействий между компонентами, межмолекулярные взаимодействия между ними, а также высокая степень механических зацеплений во взаимопроникающих сетках способствуют торможению процесса разделения фаз, которое, как правило, остается незавершенным. Это приводит к формированию неравновесных структур, зависящих от предыстории системы, и существенно влияет на свойства сеток.

В связи с изложенным выше представляет интерес исследовать микрофазовое разделение, протекающее одновременно с формированием взаимопроникающих полимерных сеток. К сожалению, несмотря на достаточно большой объем исследований в этой области, выполненных к настоящему времени [1–6], работы в указанном направлении практически не начаты. Что касается исследования кинетики, то имеется только одна работа, посвященная кинетике формирования системы ПУ – ПММА [7], в которой отмечается большая сложность и взаимосвязанность процессов, сопровождающих протекание реакции формирования взаимопроникающих сеток.

В настоящей работе проведено изучение процесса микрофазового разделения на примере псевдовзаимопроникающей сетки, состоящей из линейного полимера — полибутилметакрилата (ПБМА) и сетчатого — сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ). Эта система выбрана для того, чтобы исключить из рассмотрения протекание двух различных реакций, типичное для образования взаимопроникающих сеток из двух сетчатых полимеров.

Исходная система представляла собой гомогенный раствор ПБМА с $M=5\cdot10^5$ в заданном количестве смеси стирола с ДВБ. Инициатором служила перекись бензоила. Концентрацию ПБМА в смеси изменяли в пределах 5–40 вес.%. Содержание сивающего агента (ДВБ) и инициатора изменяли в пределах 0,5–1,5 и 0,05–0,1 вес.% соответственно. Формирование псевдозвоимопроникающей сетки в данной системе протекало при радикальной сополимеризации мономеров в температурном диапазоне 333–373 К.

Кинетику реакции сополимеризации стирола с ДВБ изучали дилатометрическим методом с использованием дилатометра, описанного в работе [8]. Информация о процессе фазового разделения в ходе отверждения системы при конкретных условиях была получена с помощью оптического лазерного дифрактометра. Регистрацию интенсивности светорассеяния проводили с момента помешания ампулы с реакционной смесью в термостатированную камеру до момента полного помутнения системы. Началу фазового разделения соответствовало скачкообразное изменение интенсивности на кривой светорассеяния [9].

Для построения фазовых диаграмм системы ПБМА – стирол с ДВБ определяли момент начала фазового разделения и состав смеси в этот момент времени.

Провели исследование зависимости времени начала фазового разделения от ряда параметров – от концентрации линейного полимера ПБМА в полимеризующейся системе, концентрации инициатора и сивающего агента и от температуры [9].

На рис. 1 представлена типичная зависимость времени начала фазового разделения в системе как функции содержания ПБМА. Как видно, с увеличением содержания ПБМА в смеси существенно сокращается время начала разделения системы на фазы. С увеличением концентрации инициатора от 0,05 до 0,10% время начала помутнения системы также существенно уменьшается. Изменение концентрации сивающего агента в исследованном интервале концентраций оказывает незначительное влияние на время начала фазового разделения (рис. 1, а), влияние же температуры весьма существенно (рис. 1, б): повышение температуры от 333 до 373 К способствует значительному ускорению помутнения системы.

Как известно [10], система ПС – ПБМА является ограниченно совместимой при низких концентрациях и ММ полимеров и несовместимой при высоких ММ и концентрациях каждого из компонентов, иными словами, в этой системе при определенной концентрации и ММ полистирола начинается фазовое разделение. В исследованной нами системе идет сополимеризация мономеров (стирола с ДВБ), в результате чего уже в начале процесса сополимеризации система будет состоять из фрагментов пространственной структуры на основе ПС, линейного полимера – ПБМА и непрореагировавших мономеров (стирол+ДВБ), являющихся общим растворителем для первых двух компонентов. По мере протекания реакции сополимеризации доля сополимера в смеси растет, соотношение компонентов меняется, что неизбежно приводит к ухудшению совместимости компонентов и в результате к фазовому разделению. Это иллюстрируется данными рис. 1.

Мы определили степень конверсии стирола в формирующуюся сетке в момент начала фазового разделения при разных температурах и содержании ПБМА и показали, что фазовое разделение начинается при небольших степенях превращения стирола (0,1–8%). При этом фазовое разделение происходит при тем большей степени конверсии, чем ниже содержание ПБМА. Соответственно, как видно из рис. 1, увеличение доли линейного полимера приводит к сокращению времени, при котором начинается микрофазовое разделение. При сопоставимых степенях конверсии время начала фазового разделения оказывается большим при более низких температурах, где совместимость компонентов должна быть меньше (рассматриваемая система характеризуется ВКТС). Это обстоятельство связано с тем, что при более низких температурах вследствие более высокой вязкости системы микрофазовое разделение экспериментально обнаруживается при большей степени конверсии, чем соответствующая собственно возникновению термодинамической совместимости.

Фазовое состояние исследованной системы можно описать диаграммами, полученными при разных температурах и представленными на рис. 2. Заштрихованная область, отвечающая двухфазному состоянию, занимает

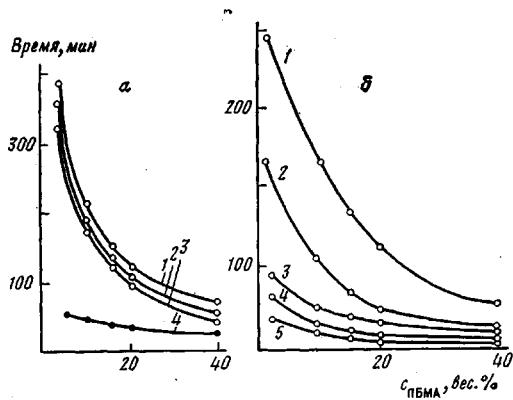


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости времени до начала разделения фаз от концентрации ПБМА при формировании псевдовзаимопроникающих сеток при 333 К и разном отношении ДВБ : перекись бензоила (а) и при разных температурах (ДВБ : перекись бензоила = = 0,5 : 0,05%) (б). а – ДВБ : перекись бензоила = 1,5 : 0,05 (1); 1,0 : 0,05 (2); 0,5 : 0,005 (3) и 1,0 : 0,1% (4). б – Т = 333 (1), 343 (2), 353 (3), 363 (4) и 373 К (5)

Рис. 2. Диаграммы фазового состояния псевдовзаимопроникающих сеток: стирол с ДВБ – ПБМА – сополимер стирола с ДВБ для 333 (1), 343 (2), 353 (3) и 363 К (4)

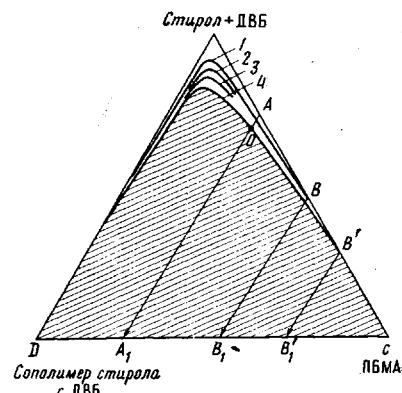


Рис. 2

гораздо большую площадь, чем область, где компоненты системы находятся в однофазном состоянии (незаштрихованная часть диаграммы). Гетерогенная область отделена от гомогенной пограничной кривой, причем определенной температуре реакции соответствует определенная кривая (рис. 2), выше которой реализуется однофазное состояние, ниже – двухфазное. В процессе полимеризации система переходит из точки *A*, отвечающей исходной смеси, в точку *A*₁, отвечающую псевдовзаимопроникающей сетке определенного состава. По достижении границы двухфазной области (точка *O*) становится возможным фазовое разделение. При повышении температуры сополимеризации область однофазного состояния несколько возрастает, т. е. исследуемая система характеризуется наличием верхней критической температуры смешения. Анализ средних и близких к ним составов сетки (треугольник *BB₁C*) показывает, что здесь вообще не реализуется однофазное состояние. Прямая *BB₁* (при 363 К) соответствует 55 вес. % ПБМА, а *B'B₁'* (343 К) – 70 вес. %, следовательно, при полимеризации смесей, содержащих ПБМА выше указанных значений (при соответствующих температурах), фазовое разделение начнется сразу же после образования ничтожно малого количества сополимера стирола с ДВБ. Из представленных фазовых диаграмм видно также, что ПБМА – сополимер стирола с ДВБ в отсутствие растворителя является несовместимой системой в исследованном интервале температур во всем диапазоне концентраций (прямая *CD*) вследствие высокой ММ линейного полимера, что соответствует литературным данным [10].

Таким образом, установили, что в исследованной псевдовзаимопроникающей сетке уже на ранней стадии ее формирования происходит микрофазовое разделение компонентов, обусловленное термодинамической несовместимостью фрагментов пространственной структуры сополимера стирола с ДВБ и ПБМА. Микрофазовое разделение при этом определяется не только несовместимостью компонентов, но, как отмечалось, и вязкостью реакционной системы, т. е. протекает в неравновесных условиях. Следовательно, существует тесная взаимосвязь кинетики реакции со степенью конверсии и микрофазовым разделением. Вместе с тем при любых температурах микрофазовое разделение начинается тем быстрее, чем больше содержание ПБМА и при тем большей степени конверсии, чем ниже содержание ПБМА.

Результаты исследования кинетики формирования псевдовзаимопроникающих сеток позволили заключить, что процесс микрофазового разделе-

ния протекает не по нуклеационному, а по спинодальному механизму. Было также установлено, что во всех случаях гелеобразование происходит при степенях конверсии стирола $\sim 60\text{--}65\%$, т. е. значительно превосходящих конверсию, соответствующую началу микрофазового разделения. Время достижения гель-точки линейно уменьшается с ростом концентрации ПБМА. Кинетика реакции оказывает существенное влияние на процессы микрофазового разделения, определяющие копечную структуру материала. Влияние кинетики на микрофазовое разделение заключается в том, что в зависимости от скорости реакции и скорости нарастания вязкости термодинамическая несовместимость и процесс микрофазового разделения начинаются неодновременно и при различных глубинах превращения. Однако если кинетика реакции влияет на процесс микрофазового разделения, оно само практически не отражается на ходе кинетических кривых [8]. Это возможно только в том случае, если микрофазовое разделение протекает по спинодальному механизму и вследствие протекания реакции сшивания остается незавершенным, т. е. в результате его образуется фейзонная система [11].

Для проверки высказанного предположения предприняли попытку применить к исследованной системе существующие теории, описывающие процессы, протекающие при фазовом разделении системы [12]. Изучение процессов фазового разделения в исследуемой системе осложнено тем, что при ее формировании происходят непрерывное изменение состава (рост конверсии) и в результате непрерывное изменение термодинамической совместимости компонентов. Для того чтобы исключить несоответствие между экспериментом и теорией, скорость реакции сополимеризации была сведена к минимуму, что обеспечило максимальную продолжительность самого процесса фазового разделения при минимальном изменении степени конверсии за этот период. Сводные данные по соотношению длительности процесса фазового разделения и соответствующих ему степеней конверсии для смесей, содержащих 10 и 20 вес.% ПБМА, при различных температурах приведены в табл. 1, из которой видно, что за время собственно фазового разделения (а тем более на его начальном этапе) состав системы меняется незначительно (на доли процента); следовательно, можно считать его постоянным. В связи с этим мы считаем правомочным применение теории Кана [13] к описанию процессов фазового разделения в исследованной системе.

Известно, что независимо от механизма фазового разделения (нуклеационного или спинодального) интенсивность света, рассеянного разделяющейся на фазы системой, должна возрастать во времени, но в зависимости от механизма разделения фаз рост интенсивности происходит по различным законам [13–15]. При механизме нуклеации и роста должно выполняться примерное соотношение $I \sim t^2$. В случае спинодального распада

Таблица 1

Сопоставление длительности фазового разделения и прироста степеней конверсии стирола для сеток, содержащих 10 и 20 вес.% ПБМА

| T, K | $\Delta t_1, \text{с}$ | $\Delta\alpha_1, \%$ | $\Delta t_2, \text{с}$ | $\Delta\alpha_2, \%$ | $\Delta t_3, \text{с}$ | $\Delta\alpha_3, \%$ |
|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| 10 вес.% ПБМА | | | | | | |
| 333 | 10 920 | 1,90 | 500 | 0,13 | 1 200 | 0,35 |
| 363 | 1 080 | 2,91 | 50 | 0,08 | 120 | 0,25 |
| 20 вес.% ПБМА | | | | | | |
| 333 | 5 400 | 0,73 | 250 | 0,15 | 550 | 0,34 |
| 343 | 2 880 | 1,65 | 80 | 0,04 | 250 | 0,10 |

Примечание. Δt_i — время реакции до начала (Δt_1), в начальный период (Δt_2) (первый линейный участок зависимости $\ln I$ от t) и за весь период фазового разделения (Δt_3); $\Delta\alpha_i$ — соответствующие им приrostы конверсии стирола.

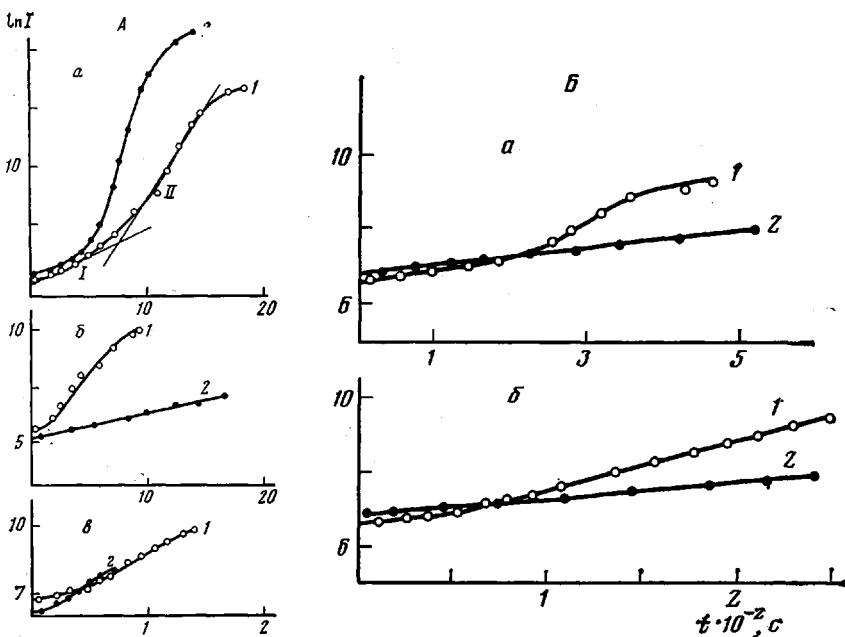


Рис. 3. Временные зависимости логарифма интенсивности света, рассеянного разделяющейся на фазы взаимопроникающей сеткой, содержащей 10 (А) и 20 вес.% ПБМА (Б) для углов регистрации 10 (1) и 20° (2) при 333 (а), 343 (б) и 363 К (в)

интенсивность рассеянного света экспоненциально зависит от времени, $I \sim e^t$, т. е.

$$\ln I(\beta, t) = \ln I(\beta, 0) + 2R(\beta)t, \quad (1)$$

где $R(\beta)$ — фактор усиления, связанный с волновым числом $\beta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$

соотношением

$$R(\beta) = -D\beta^2 - 2M\gamma\beta^4, \quad (2)$$

где D — коэффициент взаимодиффузии, M — подвижность.

На рис. 3 показаны временные зависимости логарифма интенсивности света, рассеянного разделяющейся на фазы системой, содержащей 10 и 20 вес.% ПБМА, при различных температурах и углах регистрации интенсивности рассеянного света. Для других углов регистрации и температур сополимеризации эти зависимости имели подобный вид. В соответствии с уравнением (1) при спинодальном механизме фазового разделения зависимость $\ln I$ от t должна быть выражена прямой линией. На рис. 4 видно, что прямолинейность временной зависимости $\ln I$ наблюдается при повышенных температурах и в смесях с высоким содержанием ПБМА, т. е. в тех случаях, когда продолжительность фазового разделения не превышает 200–300 с. При понижении температуры и уменьшении доли ПБМА (т. е. при увеличении длительности фазового разделения до 700–2000 с) указанные зависимости приобретают нелинейный характер, на которых, однако, легко выделить два линейных участка. Первый из них соответствует начальному этапу фазового разделения и непродолжителен во времени (несколько минут). Затем на кривых наблюдается изгиб, а за ним следует второй, более продолжительный по времени, линейный участок. В связи с тем, что теория спинодального распада Кана развита применительно к начальным этапам фазового разделения [13], можно применить эту теорию при описании процессов соответствующих первому линейному участку на кривой зависимости $\ln I$ от t , т. е. для случая, когда длительность процесса фазового разделения < 200–300 с. Однако формально считали возможным применить соотношения этой теории и ко второму линейному участку этой зависимости (рис. 3).

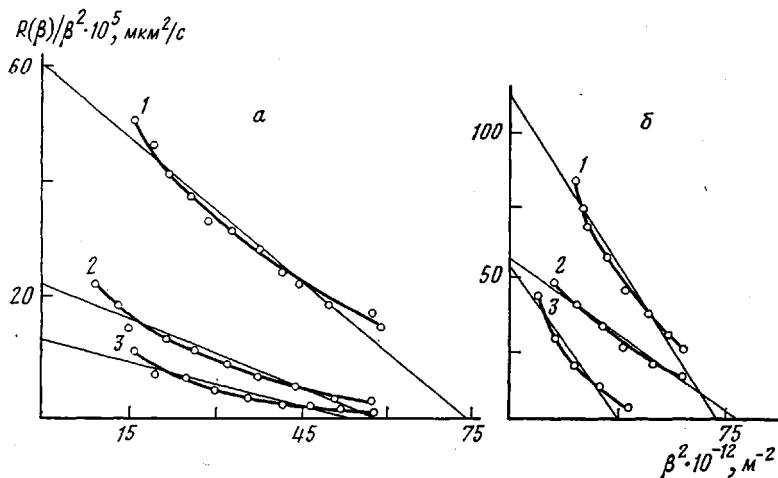


Рис. 4. Зависимость $R(\beta)/\beta^2$ от β^2 для сетки, содержащей 10 вес.% ПБМА, рассчитанные для первого (а) и второго (б) линейных участков зависимости $\ln I$ от t при 363 (1), 343 (2) и 333 К (3)

На рис. 4 приведены зависимости $R(\beta)/\beta^2$ от β^2 , рассчитанные для обоих участков на кривой зависимости $\ln I$ от t для композиции, содержащей 10 вес.% ПБМА, при различных температурах. Для композиций, содержащих 15 и 20 вес.% ПБМА, указанные зависимости имели аналогичный вид. С повышением температуры, как видно из рис. 3, зависимости $\ln I$ от t в большей мере близки к линейным. Если же эту зависимость приближенно представить в виде прямой, то можно рассчитать следующие параметры системы. Из наклона линейных участков зависимости $\ln I$ от t по уравнению (2) рассчитывается фактор усиления $R(\beta)$, а из зависимости $R(\beta)/\beta^2$ от β^2 определяются коэффициенты взаимодиффузии D и оптимальная длина волны спинодального разложения λ_m , которая связана с размерами областей гетерогенности

$$\lambda_m = 2\pi/\beta_m, \quad (3)$$

где β_m находится по величине отрезка, отсекаемого прямой $R(\beta)/\beta^2$ от β^2 по оси абсцисс и равного $2\beta_m^2$. Значение коэффициента D , согласно уравнению (2), равно $R(\beta)/\beta^2$ при экстраполяции к $\beta=0$. Значение коэффициентов взаимодиффузии и размеров областей гетерогенности, рассчитанных для первого и второго участков зависимости $\ln I$ от t , для композиций, содержащих 10 и 20% ПБМА, представлены в табл. 2, из которой видно, что размеры гетерогеностей при всех исследованных температу-

Таблица 2

Значения коэффициентов взаимодиффузии и размеров областей гетерогеностей в зависимости от температуры и состава псевдовзаимопроникающих сеток для участков I и II

| T, K | (-D) · 10⁵, μm²/c | | $\lambda_m, \mu\text{м}$ | |
|---------------|-------------------|-----|--------------------------|-----|
| | I | II | I | II |
| 10 вес.% ПБМА | | | | |
| 333 | 13,0 | 50 | 1,2 | 1,1 |
| 343 | 22,5 | 56 | 1,2 | 1,0 |
| 363 | 61,5 | 113 | 1,0 | 1,4 |
| 20 вес.% ПБМА | | | | |
| 333 | 35,0 | 46 | 1,67 | 1,4 |
| 343 | 42,0 | 54 | 1,50 | 1,1 |

рах довольно близки (~ 1 мкм). Значения D отрицательны, что соответствует механизму спинодального распада, и имеют величину того же порядка, что и при спинодальном распаде систем полимер — растворитель [16]. С ростом температуры значения D растут, т. е. при более высоких температурах облегчается взаимодиффузия компонентов в формирующемся псевдовзаимопроникающей сетке, что связано с уменьшением вязкости системы. При этом значения D (по модулю), рассчитанные на второй стадии фазового разделения, больше. Это означает, что эффективная диффузия компонентов системы различна на двух стадиях разделения фаз. На второй стадии она, вероятно, протекает быстрее. Расчет энергии активации взаимодиффузии E показывает, что на втором этапе фазового разделения значение E в 2 раза меньше, чем на первой стадии, и составляет всего 27 кДж/моль для композиции, содержащей 10 вес. % ПБМА. В то же время для композиции, содержащей 20 вес. % ПБМА, E практически одинаковы для обоих участков: $E_1=18,7$ кДж/моль; $E_2=16,6$ кДж/моль. Это свидетельствует о том, что в данном случае эффективная диффузия компонентов на обоих участках одинакова.

Таким образом, формирование псевдовзаимопроникающих сеток на основе сополимера стирола с ДВБ и ПБМА сопровождается микрофазовым разделением, протекающим по механизму спинодального распада, сохраняющемуся, несмотря на протекание реакции сополимеризации и, следовательно, неравновесность условий проведения данного процесса. При этом термодинамика образования системы и ее термодинамическое состояние существенно определяются кинетикой процесса, т. е. взаимосвязаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979, с. 157.
2. Sperling L. H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. N. Y.—L.: Plenum Press, 1981, p. 260.
3. Томас Д., Сперлинг Л. В кн.: Полимерные смеси. М.: Мир, 1981, т. 2, с. 5.
4. Frisch K. C., Klempner D., Frisch H. L. SAE Techn. Paper Ser., 1982, № 820422, p. 1.
5. Dror M., Elsabee M. Z., Berry J. C. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 5, p. 1741.
6. Adachi H., Nishi S., Kotaka T. Polymer J., 1982, v. 14, № 12, p. 985.
7. Djomo H., Morin A., Damyanidu M., Meyer G. S. J. Polymer, 1983, v. 24, № 1, p. 65.
8. Липатов Ю. С., Григорьева О. П. Докл. АН УССР. Б, 1983, № 11, с. 43.
9. Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Gomza Yu. P., Kovernik G. P., Grigor'eva O. P., Sergeeva L. M. Makromolek. Chem., 1984, B, 185, S. 347.
10. Di Paola-Baranyi E., Degree P. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1456.
11. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Композиционные полимерные материалы, 1981, № 2, с. 55.
12. Olabizi O., Robenson L. M., Shaw M. T. Polymer-Polymer Miscibility. L.: Acad. Press, 1979, p. 370.
13. Cahn J. W. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 93.
14. Paul D., Newman S. Polymer Blends. N. Y.—L.: Plenum Press, 1978, v. 1, 450 p.
15. Андреев Н. С., Мазурин О. В., Порай-Кошиц Е. А., Роськова Г. П., Филипович В. Н. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974, с. 220.
16. Андреева Б. М., Тагер А. А., Тюкова И. С., Голенкова Л. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2604.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
6.VI.1984

MICROPHASE SEPARATION ON INITIAL STAGES OF FORMATION OF PSEUDO-INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

Lipatov Yu. S., Grigor'eva O. P., Sergeeva L. M., Shilov V. V.

S u m m a r y

The phase separation during preparation of the pseudo-interpenetrating polymer network on the basis of styrene-divinylbenzene copolymer and polybutyl methacrylate has been studied by light scattering method. The phase separation is a result of the thermodynamic incompatibility of components arising during copolymerization and proceeds following the mechanism of the spinodal decay. The kinetics of formation of the pseudo-interpenetrating network affects the beginning of phase separation and the process of the microphase separation on whole. The coefficients of mutual diffusion of components and dimensions of the spinodal structures are calculated.