

УДК 541(127+64):536.7

## ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ИХ МИКРОФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

© 1993 г. Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева, В. Ф. Росовицкий, Н. В. Бабкина

*Институт химии высокомолекулярных соединений академии наук Украины  
252660 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 09.10.92 г.

В различных кинетических условиях и при разном соотношении компонентов получены взаимопроникающие полимерные сетки на основе сшитого полиуретана и линейного полибутилметакрилата. Последний вводили в систему либо в виде мономера и затем полимеризовали одновременно со сшиванием ПУ, либо в виде линейного полимера. В ходе отверждения происходит микрофазовое разделение. Составы выделившихся фаз зависят от соотношения компонентов и скорости реакций. Определены степени сегрегации компонентов, и показана их связь с кинетикой формирования взаимопроникающих сеток.

Особенностью формирования взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) является наложение на химические реакции процессов микрофазового разделения, обусловленных термодинамической несовместимостью образующихся сеток. Впервые представления о фазовом разделении при образовании ВПС были выдвинуты в работах [1 - 4] и подробно обсуждены в монографии [1]. В то же время были выполнены исследования формирования олигомерных систем, в ходе которых происходят перекрестные реакции между компонентами, и показано, что в таких случаях реакции также могут сопровождаться фазовым разделением [5]. Для ВПС было установлено [6], что фазовое разделение определяется изменением в ходе реакции термодинамической совместимости между компонентами. Такой же вывод был сделан в работе [7] для реакций в системах, не сопровождающихся образованием ВПС. Также в ряде исследований, проведенных нами [5 - 8] и другими авторами [12 - 14], показано, что кинетика формирования составляющих сеток в ВПС отличается от кинетики формирования "чистых" сеток. Вследствие этого микрофазовое разделение в системе начинается в различные периоды времени после начала реакции [11].

Таким образом, кинетические условия формирования ВПС и их микрофазовая структура оказываются взаимосвязанными. Микрофазовую структуру принято характеризовать фундаментальным параметром – степенью сегрегации, введенным Бонартом [15], и определяемого методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Эта величина характеризует долю объема двухкомпонентной системы, в которой произошло фазовое разделение, на составляющие чистые компонен-

ты при сохранении остального объема незатронутым фазовым разделением. В действительности такая ситуация никогда не реализуется, и в системе происходит фазовое разделение с образованием двух фаз переменного состава, причем именно степень этого разделения, удобно описываемая понятием степени сегрегации, зависит от кинетических условий микрофазового разделения. Степень сегрегации может также быть определена методом динамических механических измерений [16]. Для ряда ВПС было показано [17], что их вязкоупругие свойства определяются степенью сегрегации компонентов.

Однако до сих пор вопрос о связи степени сегрегации с кинетическими условиями формирования ВПС детально не был исследован. В настоящей работе мы попытались на основании большого числа экспериментальных данных выяснить общую взаимозависимость степени микрофазового разделения в ходе образования ВПС с кинетическими условиями реакций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезировали два ряда взаимопроникающих полимерных сеток: во-первых, на основе сетчатого ПУ с полибутилметакрилатом (ПБМА) и, во-вторых, ПУ с полимером, полученным из мономера, бутилметакрилата (БМА).

Первый ряд полу-ВПС был получен методом формирования сетчатого ПУ в присутствии предварительно растворенного в бутилацетате ПБМА ( $M = 3 \times 10^5$ ). ПУ-составляющую получали из полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) с  $M = 2.0 \times 10^3$  и триизоцианатного аддукта (2,4-толуилендиизоцианат, триметилолпропан (ТМП)) в

молярным соотношении 3 : 2. Катализатором служил дигидрофенилолаурат, концентрация которого составляла  $7.0 \times 10^{-4}$  моль/л. Формирование полу-ВПС осуществляли при 333 К. Ряд полу-ВПС получали при разном соотношении компонентов ПУ : ПБМА (табл. 1). ПОПГ и ТМП перед синтезом сушили в вакууме при 363 и 313 К соответственно.

По температурной зависимости тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  для данного ряда был выбран состав системы с наиболее полным разделением фаз, для которой была изучена кинетика образования ПУ в присутствии 15 мас. % ПБМА. Скорость образования ПУ изменяли, варьируя содержание катализатора от  $0.7 \times 10^{-4}$  до  $7.0 \times 10^{-4}$  моль/л. Кинетику отверждения ПУ-сетки в присутствии ПБМА изучали на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1А при 333 К. Соотношение функциональных групп NCO и OH во всех опытах было равномолярным. Полученной полимерной композицией (ПУ-ПБМА) заполняли стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ячейку калориметра. После полного превращения изоцианатных групп (процесс контролировался методом ИК-спектроскопии), полученные полимерные образцы исследовали методом механической динамической спектроскопии на частотном релаксометре, описанном в работе [18] при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц. Температурный диапазон измерений 203 - 393 К. Следует отметить, что в процессе синтеза образцов содержание растворителя (бутилацетата) в системе не превышало 5%. Для исследования вязкоупругих свойств отверженные образцы вакуумировали, и содержание растворителя в них было настолько мало, что пластифицирующий эффект бутилацетата отсутствовал. В табл. 2 представлены образцы полу-ВПС и их характеристики.

Второй ряд полу-ВПС и ВПС был получен также методом формирования сетчатого ПУ на основе того же полигликоля и триизоцианатного аддукта в присутствии БМА с предварительно растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации - динитрилом азоизомасляной кислоты для полу-ВПС и с диметакрилатом триэтиленгликоля (ТГМ-3) для ВПС. Концентрация катализатора для реакции уретанообразования во всех опытах постоянна и равна  $1.4 \times 10^{-4}$  моль/л. Скорость образования ПБМА изменяли за счет варьирования концентрации инициатора от  $0.74 \times 10^{-2}$  до  $10.8 \times 10^{-2}$  моль/л. Кинетику изучали при 333 К на ДАК-1-1А. БМА и ТГМ-3 очищали по известным методикам [19]. Состав и свойства полу-ВПС и ВПС представлены в табл. 3 и 4.

Для полученных полу-ВПС были определены температуры стеклования выделившихся фаз (как температуры, соответствующие максимуму

Таблица 1. Состав и температуры стеклования полу-ВПС ПУ : ПБМА

Состав полу-ВПС ПУ : ПБМА, мас. %	Temperatura стеклования (K) фазы, обогащенной	
	ПУ	ПБМА
100 : 0	248	-
91 : 9	253	-
87 : 13	248	308
85 : 15	248	323
83 : 17	238	318
77 : 23	238	318
67 : 33	238	323
56 : 44	238	323
0 : 100	-	343

Таблица 2. Физико-химические параметры полу-ВПС ПУ : ПБМА в отношении 85 : 15

Концентрация катализатора $c_k \times 10^4$ , моль/л	Temperatura стеклования (K) фазы, обогащенной		Время начала микроЦазового разделения, мин	Степень сегрегации $\alpha$
	ПУ	ПБМА		
0.7	261	333	100	0.32
1.4	263	316	43	0.33
7.0	248	323	28	0.35

Таблица 3. Физико-химические параметры полу-ВПС ПУ : ПБМА в отношении 75 : 25

Концентрация инициатора $[I] \times 10^2$ , моль/л	Temperatura стеклования (K) фазы, обогащенной		Степень сегрегации $\alpha$
	ПУ	ПБМА	
0.74	265	323	0.11
1.48	263	333	0.12
2.96	263	330	0.28
5.40	263	358	0.28
10.8	258	351	0.28

механических потерь) и по методике [16] рассчитаны степени агрегации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости механических потерь для двух типов полу-ВПС, полученных введением в реакционную смесь линейного ПБМА или мономера. В настоящее время принято оценивать фазовое состояние

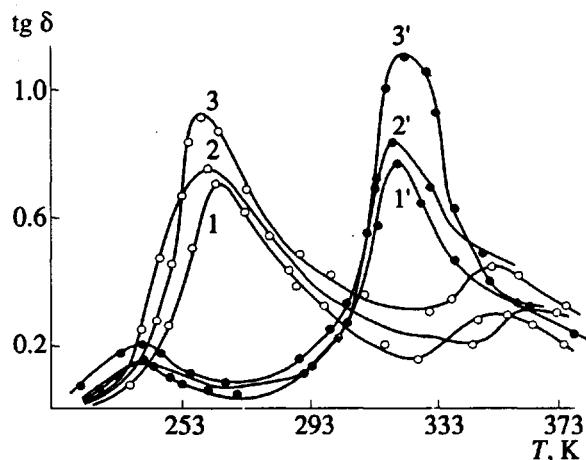


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь полу-ВПС ПУ: ПБМА = 85 : 15 (1, 1'), 75 : 25 (2, 2') и 65 : 35 мас. % (3, 3') при изменении способа введения ПБМА. 1 - 3 - БМА, 1' - 3' - ПБМА.

бинарной полимерной системы по наличию одной или нескольких температур стеклования. Хотя наличие одной температуры стеклования еще не является однозначным доказательством однофазности системы (существенную роль играют размеры фазовых областей [21]), этот способ оценки получил в литературе широкое распро-

Таблица 4. Температура стеклования составляющих фаз в полу-ВПС и ВПС в зависимости от способа введения ПБМА

Состав ПУ : ПБМА	Способ получения ПБМА	Концентрация инициатора [I] × 10 <sup>2</sup> , моль/л	Концентрация сшивающего агента ТГМ-3, моль/л	Температура стеклования (К) фазы, обогащенной	
				ПУ	ПБМА
100 : 0	-	-	-	248	-
0 : 100	I	-	-	-	343
0 : 100	II	5.4	-	-	343
0 : 100	III	5.4	0.031	-	348
75 : 25	I	-	-	238	318
75 : 25	II	5.4	-	263	358
75 : 25	III	5.4	0.031	258	333
65 : 35	I	-	-	238	323
65 : 35	II	5.4	-	258	350
65 : 35	III	5.4	0.031	258	328
50 : 50	I	-	-	238	323
50 : 50	III	2.96	0.156	258	338

\* I - промышленный образец, II - из мономера, III - редкосшитый ТГМ-3.

странение благодаря экспериментальной простоте и удобству интерпретации. Из рис. 1 видно, что в рассматриваемых полу-ВПС наблюдается две температурные области потерь, причем положение максимумов зависит как от состава системы, так и от способа ее получения. Положения максимумов не совпадают с таковыми для чистых компонентов.

При введении в систему при синтезе мономера величина потерь в фазе, обогащенной ПУ, значительно выше, чем в фазе, обогащенной ПБМА, и, наоборот, при введении линейного полимера, максимум фазы, обогащенной ПБМА, значительно больше, чем для фазы, обогащенной ПУ. В соответствии с данными работы [20] эти наблюдения показывают, что в первом случае непрерывной фазой является полиуретановая, а во втором - полибутилметакрилатная. Очевидно, что этот эффект при одинаковом составе ВПС обусловлен различными условиями как микрофазового разделения, так и кинетическими условиями реакции.

Для выяснения роли кинетических факторов и порядка синтеза ВПС получили полу-ВПС двумя уже рассмотренными способами с регулированием скоростей реакции уретанообразования путем изменения концентрации катализатора, а скорости полимеризации - изменением концентрации инициатора. Условия синтеза и характеристики полученных сеток представлены в табл. 1 - 4. Как видно, в большинстве случаев температуры стеклования выделившихся фаз не совпадают с температурами стеклования составляющих ВПС компонентов, что указывает на образование двухфазной системы с фазами, обогащенными вторым компонентом. Следствием этого обычно является сближение температур стеклования выделившихся фаз [21]. В рассматриваемых случаях такая идеальная ситуация наблюдается только при введении в реакционную систему линейного ПБМА (табл. 2). Во всех остальных случаях температура стеклования ПУ-фазы либо не изменяется по сравнению с чистой ПУ-сеткой, либо становится ниже ее. Это не означает, что одна из выделившихся фаз является чистой ПУ-сеткой, поскольку в таком случае было бы невозможно объяснить, почему для многих ВПС температура стеклования данной фазы ниже, чем для исходной сетки. Полагаем, что описанная аномалия обусловлена тем, что в условиях одновременного протекания реакций полиприсоединения и полимеризации, когда наблюдается взаимное влияние компонентов на кинетику реакций (что было детально обсуждено в работе [11]), образующаяся ПУ-сетка имеет более дефектную структуру. Очевидно, что микрофазовое разделение, которое происходит уже на начальных стадиях реакции [11], и выделение двух фаз оказывает влияние на дальнейшее формирование ПУ-сетки. При этом в системе возникают условия, анало-

гичные наблюдаемы при введении в отверждющуюся систему наполнителей [22], и понижается температура стеклования.

Данные табл. 1 - 4 позволяют сделать выводы о влиянии кинетики реакций на свойства выделившихся фаз. Очевидно, что как при одновременном отверждении, так и при введении в формирующуюся сетку ПУ линейного ПБМА происходит образование сетки, отличающейся по степени сшивки от исходной. Такой эффект проявляется при относительно большом содержании ПБМА в соответствии с предположением, высказанным выше. При этом наблюдается снижение температуры стеклования ПБМА-фазы. Данные табл. 2 показывают, что уменьшение скорости образования ПУ-сетки при изменении концентрации катализатора приводит к формированию сетки иной структуры, как об этом можно судить по температуре стеклования фазы, обогащенной ПУ. При введении в реакционную смесь БМА и одновременном протекании двух реакций образующаяся сетка также отличается от той, которая формируется при введении в ПУ линейного ПБМА. К сожалению, в настоящее время отсутствуют экспериментальные методы, позволяющие раздельно оценить густоту составляющих сеток. С увеличением скорости полимеризации БМА температура стеклования ПУ-фазы понижается. Степень сегрегации при этом растет с увеличением скорости образования ПБМА (табл. 3). Если же в систему наряду с мономером ввести также и сивающий агент (табл. 4), то последний не оказывает заметного влияния на температуру стеклования ПУ-фазы. Приведенные данные показывают, что кинетические условия реакции существенно влияют на температуры стеклования выделившихся в ходе микрофазово-

го разделения фаз, поскольку последние обусловлены достигнутой в системе степенью сегрегации, а она в свою очередь зависит от кинетики реакции.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости температур стеклования ПУ- и ПБМА-фаз от скорости формирования ПУ-фазы, которая изменялась вследствие варьирования концентрации катализатора. При этом первая точка на рисунках соответствует образцам, не содержащим катализатор для ПУ-составляющей. Как видно, с повышением скорости реакции температуры стеклования ПУ-фазы быстро достигают постоянного значения, в то время как для ВПС с увеличением скорости реакции наблюдали постоянное возрастание температуры стеклования (рис. 3). Температура стеклования ПБМА-фазы также возрастают с повышением скорости реакции образования ПУ. Эти данные объясняются тем, что при более высоких скоростях реакции микрофазовое разделение происходит в меньшей степени и составы фаз менее различаются друг от друга, чем при большей степени сегрегации. Чем больше скорость реакции, тем меньше степень разделения.

Из рис. 4 действительно следует, что увеличение скорости реакции приводит к уменьшению степени сегрегации в определенном интервале скоростей. Полученные экспериментальные данные, свидетельствующие о влиянии кинетических условий реакции на степень сегрегации компонентов ВПС, очевидно, имеют общий характер, однако для каждой конкретной системы может наблюдаться своя специфика. Приведенные соображения не могут, конечно, объяснить каждую экспериментальную точку, но позволяют по крайней мере сделать некоторые общие заключения о влиянии кинетических условий реакции

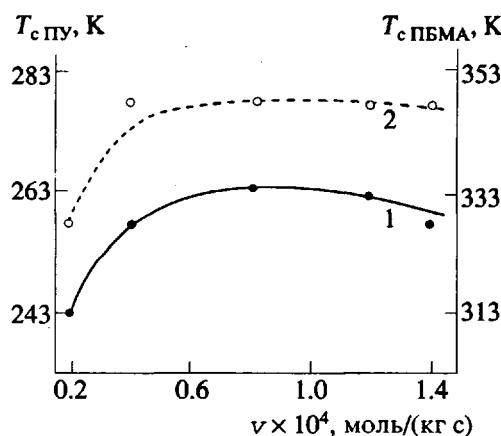


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования ПУ- (1) и ПБМА-фазы (2) в полу-ВПС ПУ : ПБМА = 75 : 25 от скорости образования ПУ-сетки.

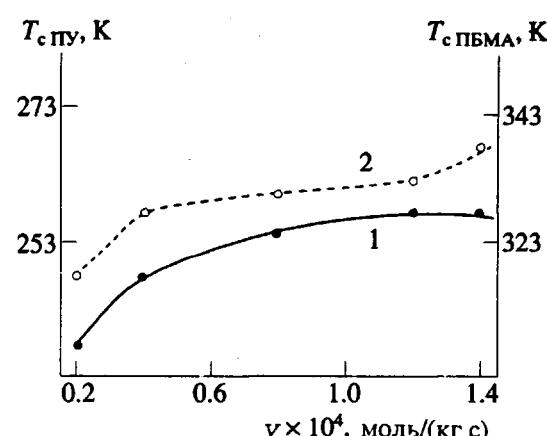


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПУ- (1) и ПБМА-фазы (2) в полу-ВПС ПУ : ПБМА = 75 : 25 от скорости образования ПУ-сетки.

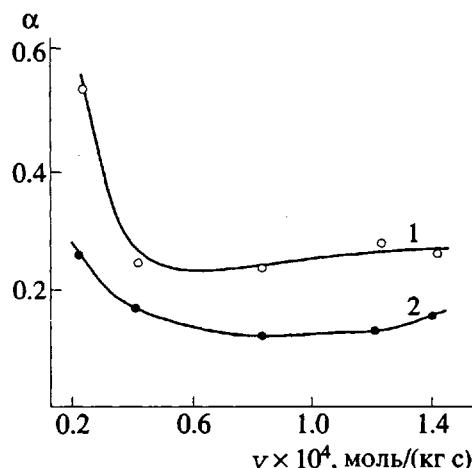


Рис. 4. Зависимость степени сегрегации от скорости образования ПУ-сетки для полу-ВПС (1) и ВПС (2). ПУ : ПВМА = 75 : 25.

на процессы микрофазового разделения и структуру составляющих фаз.

С точки зрения фазового состояния возможны три следующих случая.

1. Если одна сетка образуется намного быстрее другой, то ее формирование практически протекает в жидкой среде компонентов второй сетки. В этом случае фазовое разделение в системе может произойти достаточно полно и незаторможенно – возможно выделение набухшей фазы первой сетки в среде компонентов второй. Последние образуют сетку на более поздней стадии формирования ВПС и в результате возникает микрофазовая структура с достаточно высокой степенью сегрегации (рис. 4, табл. 1 и 2).

2. Реакции формирования обеих сеток характеризуются высокими скоростями. Микрофазовое разделение не успевает произойти и замораживается структура, характерная для однофазного состояния. Эта система термодинамически неравновесна, но характеризуется кажущейся “закаленной” структурой исходной реакционной смеси. Такой случай осуществляется, например, в RIM-процессе (реакционно-инжекционное формование).

3. Наиболее распространенный случай – соизмеримые по времени скорости образования обеих сеток. Микрофазовое разделение начинается в ходе реакции и его продолжение тормозится по мере формирования сетчатой структуры. Оно останавливается на определенной стадии, определяемой скоростями составляющих реакций. Образуется двухфазная структура с незавершенным микрофазовым разделением, причем состав фаз зависит от скоростей реакции и микрофазового разделения, достигнутого к моменту

прекращения фазового разделения из-за сшивания (табл. 3 и 4).

При введении линейного полимера (случай полу-ВПС), растворенного в исходных компонентах, скорость реакции образования сетки оказывает аналогичное влияние на степень микрофазового разделения.

Изложенное показывает, что в ВПС вследствие особенностей их формирования равновесное фазовое разделение практически не реализуется. Во всех случаях выделившиеся фазы имеют состав, отвечающий состоянию смешения компонентов на более ранних стадиях реакции до начала сильного торможения микрофазового разделения вследствие затрудненности диффузионных процессов и сшивания. Вместе с тем каждая фаза, как обладающая одной температурой стеклования, может условно рассматриваться как система с молекулярно смешенными компонентами, т.е. отвечающая предшествующему состоянию реакционной системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
- Shilov V.V., Lipatov Y.S., Karabanova L.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 3083.
- Липатов Ю.С., Шилов В.В., Богданович В.А., Карабанова Л.В., Сергеева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1359.
- Липатов Ю.С. Шилов В.В. // Композиц. полимерные материалы. 1981. № 11. С. 55.
- Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Богданова Л.М., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1979.
- Lipatov Yu.S., Alekseeva T., Shilov V. // Polymer Networks and Blends. 1991. V. 1. N. 3. P. 129.
- Розенберг Б.А. // Проблемы фазообразования в олигомер-олигомерных системах. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1986. 24 с.
- Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т. // Особенности химической кинетики формирования взаимопроникающих сеток. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1990. 52 с.
- Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Розовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
- Lipatov Yu.S., Alekseeva T., Rosovitsky V., Babkina N. // Polymer. 1992. V. 33. P. 361.
- Lipatov Yu.S., Alekseeva T. // Polym. Commun. 1991. V. 32. N. 8. P. 254.
- Djomo H., Widmaier J., Meyer Y. // Polymer. 1983. V. 24. N. 11. P. 1415.
- Hermant J., Majer B. // Eng. Pub. J. 1984. V. 20. P. 1185.
- Derrongh S.N., Rouf C., Wodmaier J.M., Meijer G.C. // Polymeric Materials Science and Engineering. 1991. V. 65. P. 1.
- Bonart R., Muller E. // J. Macromol. Sci. 1974. V. 10. P. 177.

16. Липатов Ю.С., Розовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 910.
17. Липатов Ю.С., Розовицкий В.Ф., Дацко П.В., Маслак Ю.В. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 1082.
18. Розовицкий В.Ф., Шифрин В.В. Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981.
19. Торопцева Л.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972.
20. Липатов Ю.С., Розовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1493.
21. Розовицкий В.Ф., Липатов Ю.С. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев, 1986. Т. 2. С. 229.
22. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.

## **Microphase Separation in Interpenetrating Polymer Networks as Affected by the Kinetics of Their Formation**

**Yu. S. Lipatov, T. T. Alekseeva, V. F. Rosovitskii, and N. V. Babkina**

*Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences  
Khar'kovskoe Shosse 48, Kiev, 252660 Ukraine*

**Abstract** – Interpenetrating polymer networks based on cross-linked polyurethane and linear poly(butyl methacrylate) were prepared under different kinetic conditions and at various relative contents of the components. Poly(butyl methacrylate) was introduced into the system either as a linear polymer or was synthesized in situ from the monomer simultaneously with the cross-linking of polyurethane. Microphase separation was observed during the cross-linking. Compositions of the evolved phases were found to be controlled by the relative contents of the components and the reaction rates. Segregation of the components was assessed as related to the kinetics of interpenetrating networks formation.