

УДК 541(64+127):539.2

## ВЗАИМОСВЯЗЬ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК И ИХ МИКРОФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ

© 1995 г. Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева, Ю. П. Гомза

Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины  
253160 Киев, Харьковское шоссе, 48

Поступила в редакцию 14.03.94 г.

Изучена структура взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и редкосшитого полибутилметакрилата, полученных одновременным отверждением и двустадийной ступенчатой полимеризацией. Установлена взаимосвязь между кинетическими и структурными характеристиками образования сеток. Высокие скорости реакции образования компонентов препятствуют микрофазовому разделению и способствуют формированию материалов с широкой вариацией контрастности их микрофазовой структуры.

В работе [1] показано, что кинетические параметры реакций образования полузаимопроникающих сеток (полу-ВПС) являются определяющими при формировании микрофазовой структуры полу-ВПС, при этом высокие скорости реакций образования препятствуют полному микрофазовому разделению. В данной работе рассмотрена взаимосвязь между кинетическими и структурными характеристиками для ВПС на основе двух сеток – ПУ и сшитого полибутилметакрилата (ПБМА), формирующегося в матрице ПУ-сетки путем радикальной полимеризации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ на основе полиоксипропиленгликоля ММ 2000 и аддукта (продукт взаимодействия триметилолпропана с толуилендиизоцианатом в соотношении 3 : 1). В реакционную смесь вводили бутилметакрилат с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации 2,2-азо-бис-бутиронитролом и сшивателем полимерной цепи диметакрилатом триэтиленгликоля (ТГМ-3). Концентрация инициатора во всех случаях составляла 30 ммол/л. Концентрация катализатора [К] дибутилового дилаурата для реакции уретанообразования во всех опытах была постоянна и равна 0.14 ммол/л. Изучение кинетики образования ПУ, ПБМА и ВПС проводили при 60°C на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. Кинетические кривые образования ПУ и ПБМА в ВПС при соотношении ПУ : ПБМА = 75 : 25, 65 : 35, 50 : 50 мас. % были получены по описанной методике [2]. Состав ВПС, полученных при одновременном отверждении, представлен в таблице. Также были получены

ВПС при ступенчато протекающих реакциях с использованием фотополимеризации для образования ПБМА. Различные вариации двустадийной ступенчатой полимеризации ВПС также приведены в таблице.

Структуру полученных ВПС изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Малоугловые дифрактограммы получали на автоматическом дифрактометре с коллимацией рентгеновского пучка по методу Кратки [3]. При этом использовали Си-излучение анода, монохроматор полного внутреннего отражения и Ni-фильтр. Съемку производили в режиме автоматического шагового сканирования в диапазоне

### Состав синтезированных ВПС

Образец, №	ПУ : ПБМА, мас. %	[К], ммол/л	[ТГМ-3], моль/л
1	100 : 0	0.14	–
2	0 : 100	–	0.156
Одновременное отверждение (60°C)			
3	75 : 25	0.14	0.031
4	75 : 25	0.14	0.156
5	65 : 35	0.14	0.156
6	50 : 50	0.14	0.156
Двустадийный процесс*			
7	75 : 25	–	0.031
8	75 : 25	0.07	0.031
9	75 : 25	0.14	0.031

\* Образец 7 – ВПС получали фотополимеризацией при 25°C (I стадия) и термоотверждением при 60°C (II стадия); образец 8 – термоотверждением и фотополимеризацией при 25°C; образец 9 – термоотверждением при 40 и 60°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим, как кинетические закономерности образования ПУ и ПБМА в ВПС отражаются на гетерогенной структуре полученных образцов. На рис. 1 приведены исходные профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей индивидуальными сетками (ПУ и ПБМА), а также ВПС одновременного отверждения состава ПУ : ПБМА = 75 : 25, содержащие различные количества сшивающего агента. Видно, что кривая рассеяния сетчатым ПБМА имеет диффузный характер и отличается невысоким уровнем интенсивности рассеяния. Уровень рассеяния ПУ-сетки значительно выше, и на соответствующей дифрактограмме наблюдается хорошо выраженный дискретный максимум при угле рассеяния  $0.8^\circ$ . Эти различия обусловлены разной химической природой молекулярных цепей данных полимеров и типичны для таких материалов [3]. Традиционная интерпретация наблюдавшихся на малоугловых дифрактограммах рис. 1 особенностей такова. Однокомпонентный аморфный компонент (ПБМА) независимо от наличия или отсутствия сшивок молекулярных цепей практически всегда полностью гомогенен на структурном уровне, анализируемом методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. ПУ, молекулярная цепь которого состоит из чередующихся гибких и жестких фрагментов с различной электронной плотностью, в блочном состоянии в большинстве случаев характеризуется микрофазовой структурой, связанной с упорядоченным либо разупорядоченным распределением в его объеме микрообластей, обогащенных жесткоцепным компонентом.

Такие существенные различия микрогетерогенной структуры индивидуальных сеток создают предпосылки для анализа особенностей структурного состояния ВПС на их основе.

Экспериментальные кинетические данные показывают (рис. 2), что скорость образования сополимера БМА с ТГМ-3 в ВПС состава ПУ : ПБМА = 75 : 25 на начальной стадии уменьшается за счет разбавления компонентами ПУ-сетки, но затем увеличивается по сравнению с исходным, при этом конверсия в начале автоускорения  $\alpha_a$  уменьшается. С увеличением концентрации сшивающего агента [4] скорость полимеризации сополимера в ВПС после начала автоускорения незначительно изменяется, скорость уретанообразования при этом также незначительно уменьшается.

Как видно из рис. 1 (кривые 3, 4), одновременное отверждение ПУ и формирование ПБМА способствует образованию материала, на кривой малоуглового рассеяния которого явно сохраняется дискретный максимум, а уровень рассеяния является промежуточным по сравнению с тако-

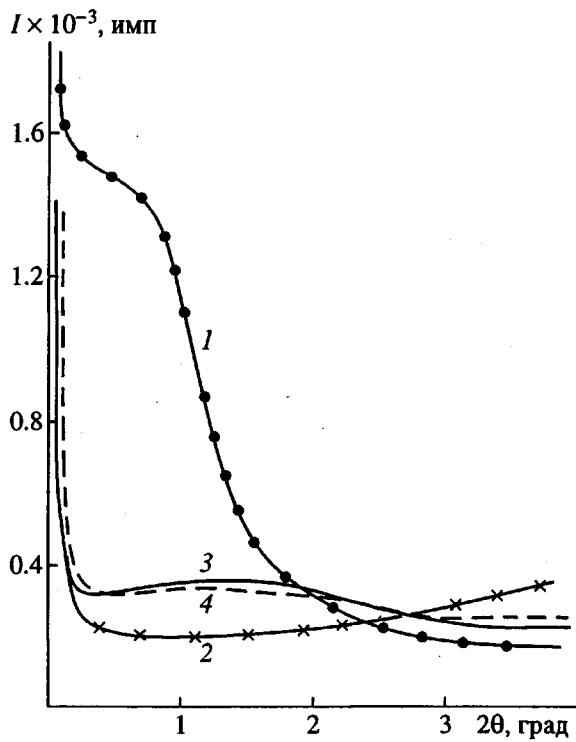


Рис. 1. Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения образцами ВПС с различной концентрацией сшивающего агента (ТГМ-3) и исходных сеток. Номера кривых на всех рисунках соответствуют номерам образцов в таблице.

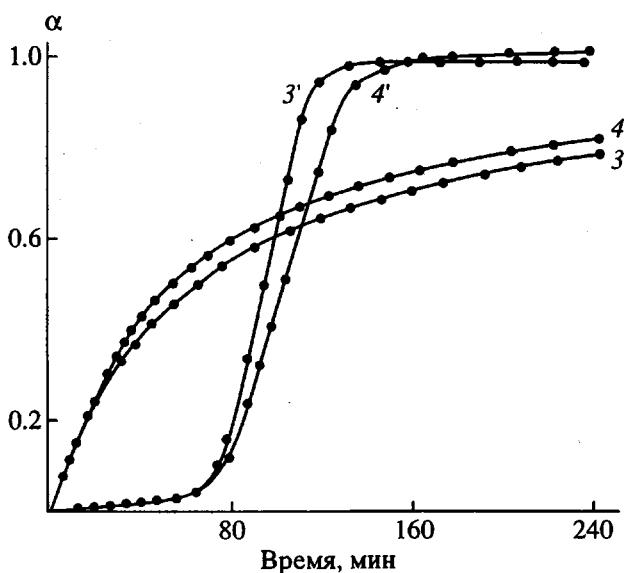


Рис. 2. Кинетика образования ПУ (3, 4) и ПБМА (3', 4') в ВПС состава 75 : 25.

углов рассеяния от  $0.04^\circ$  до  $4.0^\circ$ . Детектор рентгеновского излучения – сцинтилляционный счетчик. Были получены дифрактограммы для индивидуальных сеток и образцов ВПС, состав которых приводится в таблице.

вым для индивидуальных сеток. Следует отметить, что изменение плотности сшивки ПБМА-сетки не приводит к заметным различиям характеристик микрогетерогенной структуры.

Сопоставление экспериментальных профилей малоуглового рассеяния с аддитивными в значительной степени облегчает анализ структурных изменений, связанных с формированием полимерных смесей, сплавов, интерполимерных комплексов и систем типа ВПС и полу-ВПС [3]. Были рассчитаны аддитивные профили рассеяния согласно уравнению

$$I_{\text{ад}}(2\theta) = \phi_1 I_1(2\theta) + \phi_2 I_2(2\theta),$$

где  $2\theta$  – угол рассеяния;  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  – объемные доли компонентов ВПС;  $I_1$ ,  $I_2$  – значения интенсивностей малоуглового рассеяния гомополимерами (ПУ и ПБМА). Такие профили отвечают модели механической смеси полимерных компонентов того же состава, что и соответствующие ВПС, в которой компоненты полностью сохраняют свои структурные особенности.

На рис. 3 (кривые 4, 4') приводится сравнение экспериментального профиля малоуглового рассеяния ВПС состава ПУ : ПБМА = 75 : 25 с аддитивной кривой. Видно, что наблюдаемый экспериментально уровень рассеяния значительно ниже аддитивной кривой, малоугловой максимум становится более диффузным, а его вершина смещается в сторону больших углов рассеяния (~1.4°). Наличие дискретного максимума в рамках общепринятых представлений о микрофазовой структуре ВПС [5] свидетельствует о наличии в исследуемом материале довольно протяженных (не менее 2 - 3 межплоскостных расстояний) областей, обогащенных ПУ и сохраняющих некоторые особенности двухфазной структуры этого компонента, полученной при одновременномтверждении.

Для подтверждения высказанного предположения был изучен ряд ВПС с соотношением сетчатых компонентов ПУ : ПБМА = 75 : 25, 65 : 35 и 50 : 50. Рассчитанные приведенные скорости  $w_{\text{пр}}$  образования ПБМА в смеси при разном соотношении компонентов показывают, что эта величина возрастает в ряду 50 : 50 > 65 : 35 > 75 : 25 (рис. 4). При этом зависимость максимальной приведенной скорости образования ПБМА от соотношения ПУ : ПБМА линейна (рис. 5). Скорость образования ПУ уменьшается в ряду 75 : 25 < 65 : 35 < 50 : 50 (рис. 4). Полученные данные показывают, что введение сивающего агента для ПБМА-сетки приводит к ускорению ее образования, что непосредственно отражается на кинетике образования ПУ-сетки. Этот эффект более ярко выражен при увеличении содержания ПБМА. С ростом скорости образования ПБМА вследствие повышения концентрации инициатора и сивающего агента в составе ВПС ско-

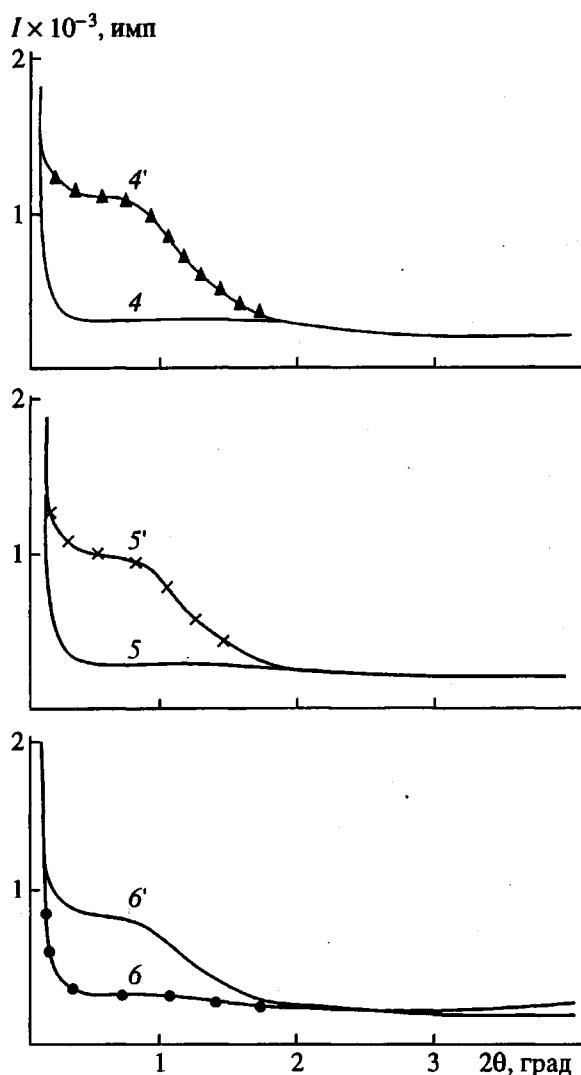


Рис. 3. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей образцами ВПС различного состава (4 - 6) в сопоставлении с соответствующими аддитивными профилями (4' - 6').

рость образования ПУ падает. С увеличением содержания ПУ-составляющей скорость образования ПБМА возрастает, очевидно, вследствие увеличения вязкости системы, при этом скорость образования ПУ также растет. Изменение кинетических параметров отражается на микроструктуре образующихся ВПС.

Профили малоуглового рассеяния для ряда ВПС состава ПУ : ПБМА = 75 : 25, 65 : 35, 50 : 50 представлены на рис. 6. Видно, что уменьшение содержания ПУ с 75 до 65 мас. % приводит к небольшому снижению уровня интенсивности, однако при этом положение вершины интерференционного максимума смещается в сторону меньших углов рассеяния, что соответствует возрастанию периодичности. Дальнейшее уменьшение содержания ПУ до 50 мас. % нарушает

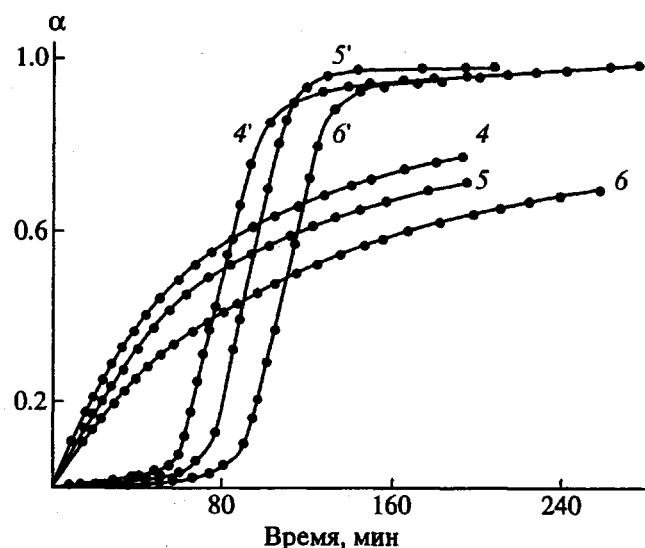


Рис. 4. Кинетика образования ПУ (4 - 6) и ПБМА (4' - 6') в ВПС различного состава.

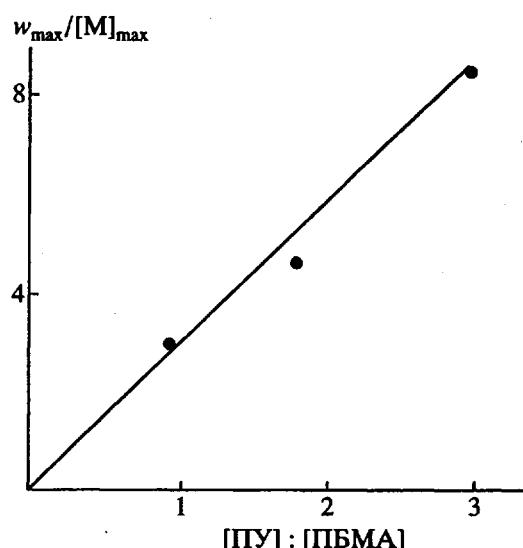


Рис. 5. Зависимость максимальной приведенной скорости образования ПБМА в ВПС от соотношения компонентов.

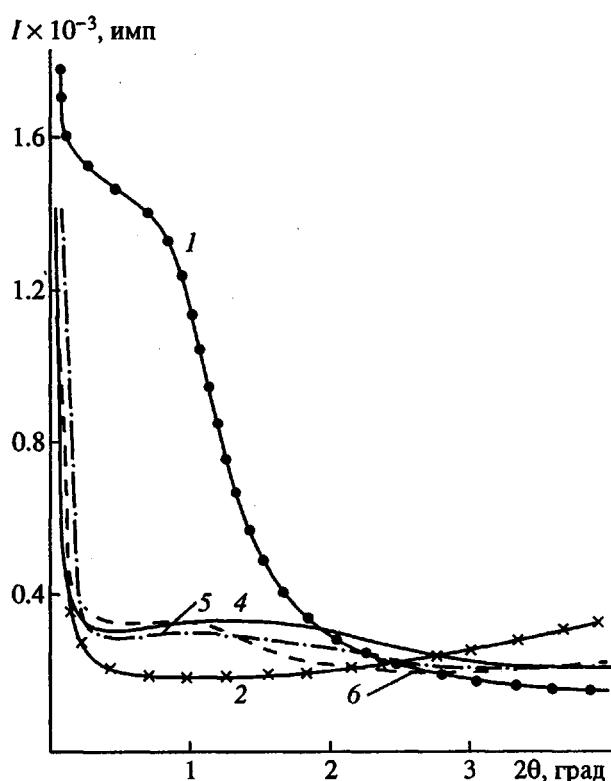


Рис. 6. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей образцами ВПС, различающимися по соотношению компонентов.

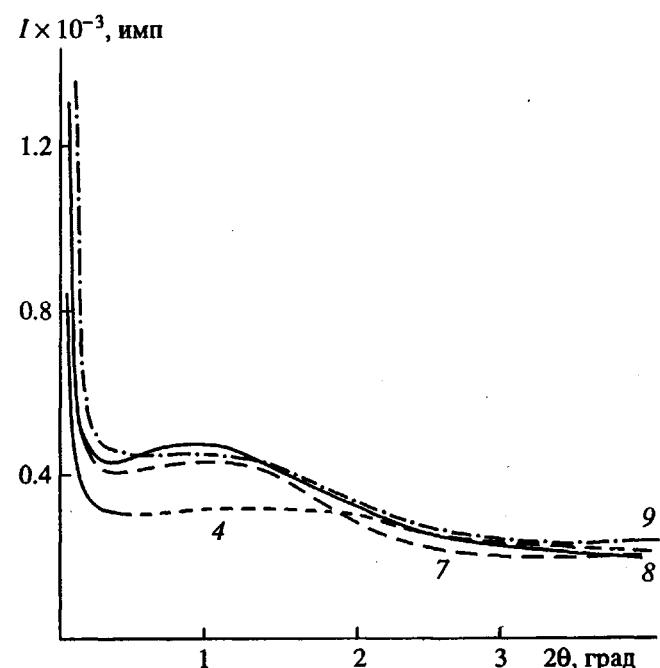


Рис. 7. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей образцами ВПС, различающимися по способу их формирования.

указанную закономерность и приводит к резкому повышению интенсивности рассеяния в области углов до  $1.2^\circ$ , сопровождаемому дальнейшим смещением максимума в малоугловую область ( $1.0^\circ$ ).

Сопоставление экспериментальных данных с аддитивными дифрактограммами (рис. 3) показывает, что формирование ВПС способствует существенной гомогенизации образующегося матери-

ала. При этом наибольшая гомогенизация наблюдается для ВПС, содержащей максимальное количество ПУ-составляющей. Следовательно, с увеличением содержания ПУ возрастает скорость образования как ПУ, так и ПБМА (рис. 4, кривые 4, 4'), что способствует образованию более гомогенной структуры в ряду  $50 : 50 > 65 : 35 > 75 : 25$ . С уменьшением содержания ПУ скорость образования как ПБМА, так и ПУ уменьшается. Очевидно, что процессы микрофазового разделения тормозятся на более поздней стадии, и это в свою очередь приводит к выделению микрообластей, обогащенных ПУ-компонентом.

Интересным представлялось исследование микрофазовой структуры ВПС состава ПУ : ПБМА = 75 : 25, различающихся по способу формирования. На рис. 7 представлены кривые малоуглового рассеяния полученных ВПС, состав которых приведен в таблице. Видно, что различия микрогетерогенной структуры всех трех ВПС минимальны. Однако весьма интересным является сопоставление этих кривых с профилем малоуглового рассеяния системой такого же состава (кривая 3), сформированной с использованием одновременного процесса. Раздельное формирование двух сеток независимо от последовательности их образования приводит к более высокой степени микрофазового разделения. Это связано с тем, что при одновременном образовании ВПС полимеризация БМА препятствует формированию ПУ-микрообластей, обогащенных жесткоцепным компонентом. Возникшие макромолекулы ПБМА образуют топологические зацепления как между собой, так и с ПУ-сеткой, что способствует фиксации более гомогенного по сравнению с исходным ПУ распределением жесткоцепных и гибкоцепных сегментов в объеме материала. Это находит отражение в снижении интенсивности рассеяния для ВПС по сравнению с кривой рассеяния для ПУ. При последовательном способе формирования ВПС, по-видимому, создаются условия, при которых реализуется структура ПУ-сетки, приближающая-

ся к структуре исходного ПУ независимо от последовательности образования сеток. Скорости образования ПУ- и ПБМА-составляющих в двухстадийном процессе формирования ВПС различны, при одновременном отверждении ВПС состава 75 : 25 обе сетки образуются при сопоставимых по времени скоростях полимеризации. Различия кинетики образования ВПС наглядно проявляются в структуре полученных ВПС (рис. 7). При сопоставимых скоростях полимеризации микрофазовое разделение начинается в ходе реакции и его продолжение тормозится по мере формирования сетчатой структуры, фиксируя структуру с незавершенным микрофазовым разделением.

Полученные результаты показывают, что кинетические параметры реакции образования ВПС являются определяющими при формировании микрофазовой структуры. Это позволяет предположить, что в процессе реакционного формирования ВПС (который в реальных условиях протекает в адиабатическом, а не в изотермическом режиме) высокие скорости реакций образования компонентов препятствуют микрофазовому разделению и способствуют формированию композиционных материалов с широкой вариацией контрастности их микрофазовой структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Shilov V.V. // Polymer Networks Blends. 1991. V. 1. № 3. P. 129.
2. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
3. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.В. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982.
4. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Polym. Commun. 1991. V. 32. № 8. P. 254.
5. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка. 1973.

## Correlations Between the Kinetics of the Synthesis of Interpenetrating Polymer Networks and Their Microphase Structure

Yu. S. Lipatov, T. T. Alekseeva, and Yu. P. Gomza

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of Ukraine, Khar'kovskoe Shosse 48, Kiev, 253160 Ukraine

**Abstract** – The structure of simultaneous and sequential interpenetrating networks based on cross-linked polyurethane and slightly cross-linked poly(butyl methacrylate) was investigated. Relationship between kinetic and structural characteristics of network formation was established. High reaction rates for the formation of components prevent microphase separation and promote the formation of materials with widely variable contrast of their microphase structure.