

УДК 541.64:539.3:536.7

ВЛИЯНИЕ МИКРОФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

© 1995 г. Т. Т. Алексеева, Т. Э. Лишатова, Ю. С. Липатов

*Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 08.08.94 г.

Изучена кинетика формирования полувзаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана, отличающихся ММ полизэфира, и полибутилметакрилата. Кинетика образования полиуретанового компонента в составе полувзаимопроникающих полимерных сеток, представленная в терминах уравнения Аврами-Ерофеева, сопоставлена с кинетикой формирования исходной полиуретановой сетки. Обнаружено, что протекание реакции сшивания в составе полувзаимопроникающих полимерных сеток существенно зависит от наличия второго компонента (полибутилметакрилата), который способствует микрофазовому разделению системы, повышая общую скорость процесса формирования сетки.

Известно [1, 2], что процесс формирования сетчатых полиуретанов протекает по механизму структурного гелеобразования, при котором возникновение монолитной сетки происходит вследствие связывания между собой частиц микрогеля, при достижении ими критической концентрации. При образовании частиц микрогеля задолго до гель-точки в системе возникает граница раздела. Как отмечено в работе [1], гелеобразование происходит в условиях возникновения в системе новой фазы и может быть рассмотрено в терминах уравнения Аврами-Ерофеева [3, 4]. При этом дальнейшая химическая реакция, протекающая в микрогетерогенных условиях и сопровождаемая исчерпанием реакционных групп, может протекать как внутри образовавшихся структур, так и между функциональными группами, находящимися на их поверхности [1]. В этих условиях процесс описывается уравнением Аврами-Ерофеева с коэффициентом, равным единице, т.е. уравнением фазового перехода. Представление бимолекулярной реакции сшивания в терминах уравнения Аврами-Ерофеева представляется более правильным, чем в терминах реакции первого порядка.

Аналогичные заключения позже были сделаны в работах [5 - 7] в предположении, что скорость реакции в микрогетерогенной системе определяется суммарным вкладом реакций на поверхности частиц и внутри их. Для этого случая уравнение Аврами-Ерофеева было представлено в виде

$$\alpha = 1 - \exp^{-\sum K_i t^i}, \quad (1)$$

где K_i – удельная скорость в i -зоне, n_i – параметр, характеризующий влияние структур i -типа на

скорость реакции в i -зоне. Согласно работам [4, 5], изменение n в пределах 1 - 3 характеризует относительный вклад гомогенной и гетерогенной составляющих процесса отверждения. Увеличение n трактуется как локализация реакций на поверхности микрофазовых частиц. При их сращивании при высокой конверсии n падает до нуля.

В работе [8] также было использовано уравнение Аврами для описания кинетики фазового разделения для ультратонких полиуретановых пленок.

С указанной точки зрения существенный интерес представляет анализ кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток в терминах уравнения Аврами-Ерофеева. Известно [9, 10], что процесс формирования взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) уже при малых глубинах превращения сопровождается переходом из начального однофазного состояния в двухфазное. В таких системах при увеличении конверсии происходит возрастание термодинамической несовместимости компонентов, следствием чего является микрофазовое разделение и образование двух фаз, состав которых непрерывно изменяется по ходу реакции. Вместе с тем на кинетических кривых формирования ВПС не обнаруживается изломов, свидетельствующих о существенном изменении условий реакции. Это объясняется тем, что микрофазовое разделение происходит по спиральной механизму, при котором составы выделяющихся фаз до определенной степени разделения мало отличаются друг от друга [9].

В настоящей работе кинетика формирования полу-ВПС на основе сетчатых полиуретанов, представленная в терминах уравнения Аврами-Ерофеева, сопоставлена с кинетикой

формирования аналогичной полиуретановой сетки с целью выделения вклада второго полимерного компонента ВПС в кинетические особенности реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полу-ВПС получали методом одновременно формирования сетчатого полиуретана на основе полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) различной ММ ($M = 500, 1000, 1500, 2000$) и продукта взаимодействия триметилолпропана с толуилендиизоанатом в соотношении 3 : 1. В реакционную смесь вводили бутилметакрилат с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации 2,2-азо-бис-бутиронитрила. Концентрация инициатора 2.96×10^{-2} моль/л. Концентрация катализатора дигидрофталового дилауруата реакции уретанообразования во всех опытах постоянна – 1.4×10^{-4} моль/л. ИК-спектроскопическими исследованиями не обнаружено взаимодействия между инициатором и катализатором. Изучение кинетики образования полиуретана, полибутилметакрилата (ПБМА) и полу-ВПС проводили при 60°C на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. Кинетические кривые образования ПУ и ПБМА в полу-ВПС при соотношении компонентов ПУ : ПБМА = 75 : 25 мас.% получали по описанной методике [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано кинетическими и реологическими исследованиями [12, 13], зародыши трехмерной структуры (микрогель) при формировании сетчатых полиуретанов возникают уже при малых значениях конверсии $\alpha = 0.15 - 0.18$. Начиная с этих значений конверсии, уравнение Аврами-Ерофеева оказывается применимым, причем значения K_0 и n в интервале конверсий от начала появления зародышей до структурного гелеобразования близки. На рис. 1 представлены данные по образованию сетчатого полиуретана в координатах уравнения Аврами-Ерофеева. Процесс описывается этим уравнением до конверсий 0.8 - 0.9, превышающих точку гелеобразования [14]. Найденные значения K_0 и n приведены в таблице. Как видно, скорость процесса, характеризуемая константой K_0 , понижается с уменьшением ММ полиоксипропиленгликоля, а значения n близки к единице [1, 15].

Рассмотрим кинетические параметры формирования ПУ при одновременной полимеризации второго компонента ВПС – бутилметакрилата (рис. 2). Из данных таблицы и рис. 1, 2 следует, что значения n в ВПС заметно уменьшаются по сравнению с чистым полиуретаном и тем больше, чем меньше ММ полизэфира. Константа K_0 при этом возрастает тем больше, чем меньше ММ

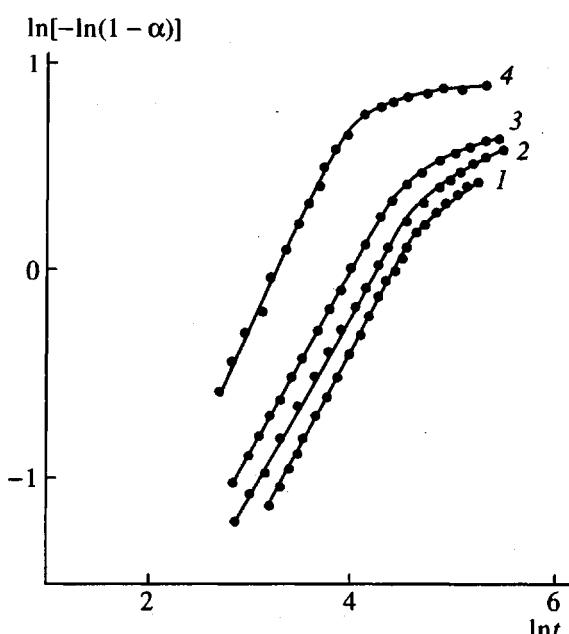


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации от времени в координатах уравнения Аврами-Ерофеева при образовании сетчатых полиуретанов, отличающихся ММ полизэфирного компонента. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

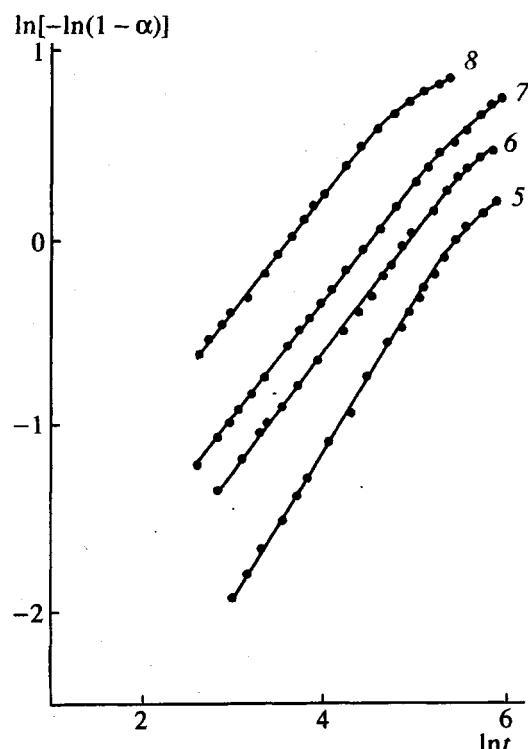


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации от времени в координатах уравнения Аврами-Ерофеева при образовании полимерной сетки в составе полу-ВПС. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Значение параметров n и K_0 уравнения Аврами–Ерофеева для полиуретановых систем и полу-ВПС на их основе

Образец №	Состав	ММ полиэфира	Температура отверждения, °C	n	$K_0 \times 10^2$
1	Полиуретан	2000	60	0.94	1.10
2	"	1500	60	0.90	1.82
3	"	1000	60	0.91	2.35
4	"	500	60	1.18	3.00
5	Полу-ВПС	2000	60	0.80	1.25
6	"	1500	60	0.71	3.60
7	"	1000	60	0.70	5.50
8	"	500	60	0.65	10.00

полиэфира. Таким образом, становится очевидным, что протекание реакции сшивания ПУ в составе ВПС существенно зависит от наличия второго компонента. Такой эффект, вероятно, можно объяснить следующим образом. Формирование микрогелевых частиц полиуретана в реакционной системе происходит одновременно с микрофазовым разделением, т.е. реакция сшивания полиуретана протекает одновременно внутри частиц и на их поверхности при сшивании частиц друг с другом. Если в чистой сетке реакция происходит в гомогенных условиях до начала гелеобразования, то в ВПС уже при малой конверсии происходит микрофазовое разделение, способствующее агрегации микрогелевых частиц. Их химическое взаимодействие вносит дополнительный вклад в общую скорость реакции, отражаясь на величине константы K_0 . В этом случае процесс действительно должен описываться уравнением (1), так как он состоит из реакций в объеме частиц и на их поверхности [1]. В таком случае константа K_0 отражает вклад обеих реакций и ее возрастание можно объяснить следующим образом.

Известно [9], что процесс микрофазового разделения накладывается на химический процесс формирования составляющих сеток ВПС. Образование частиц полиуретанового микрогеля происходит при определенной глубине конверсии после начала микрофазового разделения в зоне областей, формирующихся вследствие спинодального распада в системе, как изображено на схеме рис. 3. За основу схемы взята картина образования спинодальных структур, рассмотренная в работе [16]. Это является, по-видимому, причиной увеличения числа частиц в системе, а следствием этого – возрастание величины поверхности раздела. Скорость реакции, протекающей на поверхности, повышается и соответственно возрастает величина K_0 для систем, где формируется полу-ВПС. Параметр n при этом заметно уменьшается и становится меньше единицы. Это может быть связано с существованием выделяющихся микрообластей с различной геометрией (сферические микрогелевые частицы ПУ и древовидные области спинодального распада).

Следует отметить, что уравнение Аврами–Ерофеева, применяющееся во многих случаях, в том числе и при анализе процессов кристаллизации полимеров, составляет возможность произвольного толкования физического смысла входящих в него величин, особенно показателя n , характеризующего геометрию растущих частиц. Поэтому из приведенного выше анализа можно сделать только один вывод о том, что микрофазовое разделение в ходе реакции приводит к изменению геометрии частиц микрогеля или микрофазовых частиц таким образом, что это изменение способствует их взаимодействию друг с другом, повышая общую скорость процесса. Рост величины n в соответствии с предположениями, высказанными в работах [6, 7], означает, что основной вклад в реакцию вносит локализация сшивания на поверхности микрофазовых частиц. Существенно

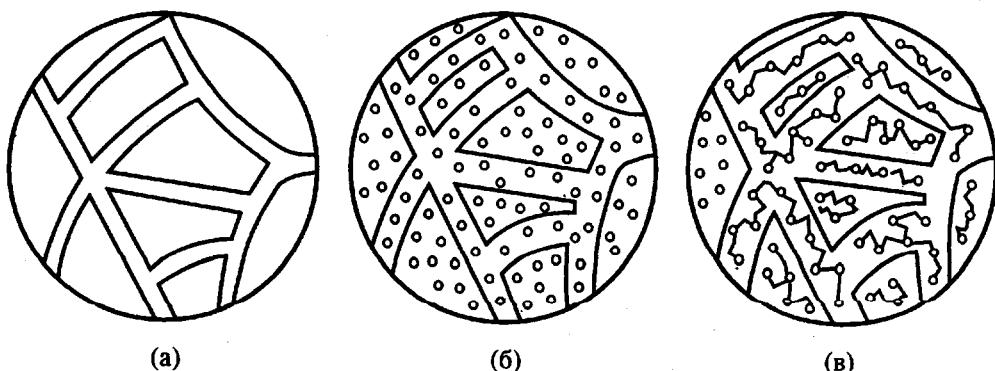


Рис. 3. Схематическое изображение спинодального разделения на разных стадиях: а – начальная стадия спинодального распада; б – развитие спинодального распада и появление микрогелевых частиц; в – поздняя стадия распада и сшивание микрогелевых частиц в пределах двух выделяющихся фаз.

отметить, что ММ полиэфира, влияя на увеличение скорости структурообразования в микроразделенной системе, не влияет на геометрию взаимодействующих частиц или влияет незначительно (таблица).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
2. Lipatova T.E. // Pure and Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1/2. P. 27.
3. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1103.
4. Ерофеев Б.В. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 52. С. 515.
5. Рощупкин В.П., Озерковский Б.В., Карапетян З.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
6. Котова А.В., Абдрахманова Л.А., Ланцов В.М., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1768.
7. Котова А.В., Ланцов В.М., Абдрахманова Л.А., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1761.
8. Meuse C.W., Hun-Jan Tao, Hsu S.L., Macknight W.J. // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 2. P. 266.
9. Lipatov Yu.S. // J. Macromol. Sci. C. 1990. V. 30. № 2. P. 209.
10. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 652.
11. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
12. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Шумский В.Ф. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 590.
13. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Шумский В.Ф. // Докл. АН Украины. 1992. № 6. С. 131.
14. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т.31. № 7. С. 1493.
15. Липатова Т.Э., Зубко С.А. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 3. С. 877.
16. Olabisi O., Robenson L., Shaw M. Polymer-polymer Miscibility. New York; London: Acad. Press, 1979.

The Effect of Microphase Separation on the Kinetics of the Formation of Semiinterpenetrating Polymer Networks

T. T. Alekseeva, T. E. Lipatova, and Yu. S. Lipatov

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 252660 Ukraine

Abstract – The kinetics of the formation of semi-interpenetrating polymer networks, based on the cross-linked polyurethane produced from polyesters with different molecular masses, and poly(butyl methacrylate), was studied. The kinetics of the formation of a polyurethane component in the semi-interpenetrating polymer networks was described in terms of the Avraami–Ерофеев equation and compared with the kinetics of the formation of the initial polyurethane network. Cross-linking in semi-interpenetrating polymer networks was shown to be controlled by the presence of a second component, [poly(butyl methacrylate)], which promotes microphase separation of the system and thus increases the total rate of the formation of the polymer network.