ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 4, с. 545–550

УДК 541(64+127):539.2

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В ПРИСУТСТВИИ НАПОЛНИТЕЛЯ

© 1998 г. Т. Т. Алексеева

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 05.08.97 г.
Принята в печать 06.10.97 г.

Изучены кинетические закономерности образования полувзаимопроникающих полимерных сеток на основе сшитого полиуретана (реакция полиприсоединения) и линейного полибутилметакрилата (радикальная полимеризация) в присутствии неорганического (тальк) и полимерного (продукт полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля) наполнителей. Показано, что при невысокой степени наполнения (до 20 мас. %) оба наполнителя увеличивают скорость образования ПБМА по отношению к исходной, при этом скорость образования ПУ падает. Повышение концентрации наполнителя приводит к уменьшению скорости образования как ПБМА, так и ПУ-сетки. Установленные закономерности влияния концентраций наполнителя, катализатора уретанообразования и инициатора радикальной полимеризации позволяют регулировать скорость образования полувзаимопроникающих полимерных сеток и микрофазовый состав композиционного материала.

Известно, что введение наполнителей в реакционную систему на стадии формирования сетчатых полимеров, в частности ПУ, оказывает существенное влияние на протекание реакции [1–3]. Наполнитель может взаимодействовать с компонентами системы, воздействуя на условия микрофазового разделения и ее степень [4, 5]. В зависимости от природы поверхности, наполнитель влияет на изменение концентрации компонентов в объеме и вблизи поверхности, на подвижность макромолекул на границе раздела, что влечет за собой изменение скорости микрофазового разделения в процессе формирования полимерных композиционных материалов. Это ведет к получению материалов с существенно различным комплексом свойств [6, 7]. В литературе отсутствуют данные о кинетических закономерностях образования взаимопроникающих полимерных сеток (**ВПС**) в присутствии наполнителя, в то время, как знание кинетики образования ВПС в присутствии последнего, может позволить рационально регулировать вязкоупругие свойства наполненных ВПС.

В настоящей работе изучены кинетические особенности формирования полу-ВПС на основе ПУ-сетки и линейного ПБМА, образующихся по различным механизмам (полиприсоединение и радикальная полимеризация) в присутствии наполнителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали методом формирования сетчатого ПУ на основе триизоцианатного аддукта (продукт взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с триметилолпропаном в соотношении 3 : 1) и полиоксипропиленгликоля (**ПОПГ**) с M = = 2000 в присутствии бутилметакрилата с предварительно растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации – ДАК. Концентрация катализатора (дибутилдилаурината олова) во всех опытах была постоянной и составляла 1.4×10^{-4} моль/л, скорость образования ПБМА изменяли путем варьирования концентрации инициатора от 0.74×10^{-2} до 5.40×10^{-2} моль/л. В реакционную смесь вводили минеральный наполнитель – тальк ($3MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) с размером частиц не более 50 мкм, и полимерный мелкодисперсный наполнитель – заполимеризованный диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) с размером частиц не более 100 мкм, полученный по радикальному механизму в присутствии ДАК. Наполнители предварительно осушали. Полу-ВПС получали при разном соотношении компонентов ПУ/ПБМА : наполнитель, но соотношение ПУ- и ПБМА-составляющих было постоянно и равно 3 : 1. Состав наполненных полу-ВПС приведен в табл. 1 и 2.

Кинетику образования ПУ и ПБМА изучали калориметрическим методом на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А при 60°С и эквимольном соотношении функциональных групп NCO и OH. Кинетические кривые образования ПУ и ПБМА в полу-ВПС получали по описанной методике [8].

Таблица 1. Состав полу-ВПС, наполненных тальком

Образец	Массовая доля ПУ, %	Массовая доля ПБМА, %	Массовая доля наполнителя, %	Концентрация инициатора $[I] \times 10^2$, моль/л
1	60	20	20	0.74
2	60	20	20	2.96
3	60	20	20	5.40
4	45	15	40	0.74
5	45	15	40	2.96
6	45	15	40	5.40

Таблица 2. Состав полу-ВПС, наполненных полимерным ТГМ-3

Образец	Состав ПУ : ПБМА, мас. %	Массовая доля наполнителя, %	Концентрация инициатора $[I] \times 10^2$, моль/л	Концентрация катализатора [Кат] $\times 10^4$, моль/л
1	67.5 : 22.5	10	0.74	1.4
2	67.5 : 22.5	10	2.96	1.4
3	67.5 : 22.5	10	5.40	1.4
4	60 : 20	20	0.74	1.4
5	60 : 20	20	2.96	1.4
6	60 : 20	20	5.40	1.4
7	60 : 20	20	2.96	1.0
8	60 : 20	20	2.96	7.0
9	45 : 15	40	0.74	1.4
10	45 : 15	40	2.96	1.4
11	45 : 15	40	5.40	1.4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были проведены исследования кинетики образования исходного ПУ и ПБМА, а также ненаполненной полу-ВПС состава ПУ : ПБМА = 75 : 25 мас. %, результаты которых представлены на рис. 1.

Кинетические кривые образования ПУ и ПБМА в полу-ВПС в присутствии наполнителя (тальк) представлены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, на котором приведены кривые образования ПУ и ПБМА в полу-ВПС с 20 мас. % наполнителя, с увеличением концентрации инициатора уменьшается время начала автоускорения, при этом конверсия в начале автоускорения α_a находится в пределе 0.03–0.05. Введение наполнителя в количестве 20 мас. % практически не влияет на ход кинетических кривых образования ПБМА с концентрацией инициатора 5.40×10^{-2} и 2.96×10^{-2} моль/л (рис. 2, кривые *2'* и *3'*), в то время как уменьшение концентрации инициатора до 0.74×10^{-2} моль/л сказывается на кинетике образования ПБМА по сравнению с ненаполненными полу-ВПС (рис. 1, [8]). При этом время начала автоускорения увеличивается от 160 мин (без наполнителя) до 220 мин (с наполнителем), а степень конверсии уменьшается с 0.07 до 0.04. После начала автоускорения скорость образования ПБМА в присутствии наполнителя уменьшается, что отчетливо видно из зависимости приведенной скорости образования ПБМА от времени (рис. 4). Для наполненных полу-ВПС с концентрацией инициатора 5.40×10^{-2} и 2.96×10^{-2} моль/л (рис. 4, кривые *4* и *5*) наблюдается синхронное уменьшение максимума приведенной скорости практически без сдвига по временной шкале, тогда как для полу-ВПС с концентрацией инициатора 0.74×10^{-2} моль/л (кривая *6*) происходит сдвиг в сторону бóльших времен. Влияние наполнителя сказывается на кинетике образования ПУ-составляющей (рис. 2 и 3) в основном за счет разбавления системы.

Введение 40 мас. % наполнителя приводит к уменьшению скорости образования ПБМА в составе полу-ВПС для трех концентраций инициатора (табл. 1, образцы 4, 5, 6; рис. 3, кривые *4'–6'*), но и в этом случае влияние наполнителя наиболее выражено в полу-ВПС с наименьшей концентрацией инициатора (рис. 3, кривая *4'*). При этом начало автоускорения происходит раньше, чем при концентрации наполнителя 20 мас. % и без наполнителя (рис. 4), а степень конверсии, при которой начинается автоускорение возрастает с увеличением концентрации инициатора. Наполнитель оказывает влияние на образование ПУ-составляющей только в результате разбавления системы.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение инертного наполнителя в композицию, формирование которой происходит по двум различным механизмам (полиприсоединение и радикальная полимеризация), в большей степени воздействует на кинетику формирования полу-ВПС через влияние на реакцию радикальной полимеризации бутилметакрилата.

Как известно [9], в высоковязких средах роль диффузионных процессов существенно возрастает и диффузия может лимитировать реакции не только обрыва цепи, но и инициирования. Увеличение вязкости среды приводит к заметному

снижению константы распада и эффективности инициирования под действием ДАК. В вязких средах существенное значение имеют так называемые "клеточные" эффекты, связанные с высокой плотностью системы, препятствующие диффузионному разделению радикальной пары.

Для наполненных образцов полу-ВПС (табл. 1, образцы 2, 3, 5, 6) с высокой концентрацией инициатора влияние "клеточного" эффекта наблюдается, но оно невелико по сравнению с образцами 1 и 4 с низкой концентрацией инициатора (0.74×10^{-2} моль/л). Это, по-видимому, связано с тем, что при высокой концентрации инициатора (рис. 2, кривые *2'*, *3'* и рис. 3, кривые *5'*, *6'*) образование ПБМА происходит в растворе компонентов ПУ-сетки или в разбавленной ПУ-матрице, в то время как для образцов 1 и 4 с концентрацией 0.74×10^{-2} моль/л, для которых наблюдается увеличение времени до начала автоускорения (180–200 мин), скорость образования ПУ возрастает по сравнению с образцами 5 и 6, и степень превращения ПУ в момент начала автоускорения ПБМА достигает 0.7–0.75. Следовательно, образование ПБМА происходит почти в твердой фазе, и вероятно, выход радикалов из клетки затруднен, что и сказывается на резком падении скорости образовании ПБМА при уменьшении концентрации инициатора в наполненных системах. Другая причина проявления эффекта "клетки" может заключаться, по-видимому, в том, что вблизи границы раздела с наполнителем происходит локальное повышение вязкости вследствие диффузионного понижения молекулярной подвижности растущих цепей.

При создании наполненных композиционных полимерных материалов на основе ВПС кроме минеральных наполнителей используют наполнители полимерной природы. Поэтому представляло интерес также изучить влияние полимерного мелкодисперсного наполнителя на кинетику образования полу-ВПС.

Объектами исследования служили описанные выше полу-ВПС на основе ПУ и ПБМА при том же соотношении компонентов. В качестве наполнителя, как уже отмечалось, использовали заполимеризованный диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), полученный отверждением по радикальному механизму в присутствии инициатора ДАК [10].

Кинетические кривые образования ПУ и ПБМА при разном соотношении компонентов ПУ/ПБМА : : наполнитель (90 : 10, 80 : 20, 60 : 40 мас. %) представлены на рис. 5–7. Видно, что с увеличением концентрации инициатора возрастает скорость образования ПБМА и падает скорость образования ПУ. Такая закономерность прослеживается для трех составов полу-ВПС. При этом время начала

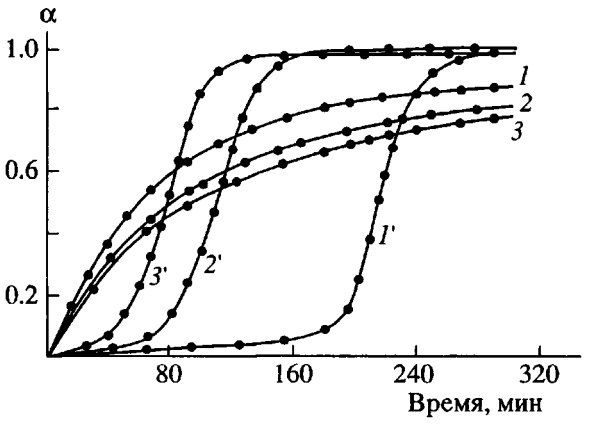

Рис. 1. Кинетика образования ПУ (*1–3*) и ПБМА (*1'–3'*) в полу-ВПС состава ПУ : ПБМА = = 75 : 25 мас. % с концентрацией инициатора [I] × × 10^2 = 0.74 (*1*), 2.96 (*2*) и 5.40 моль/л (*3*).

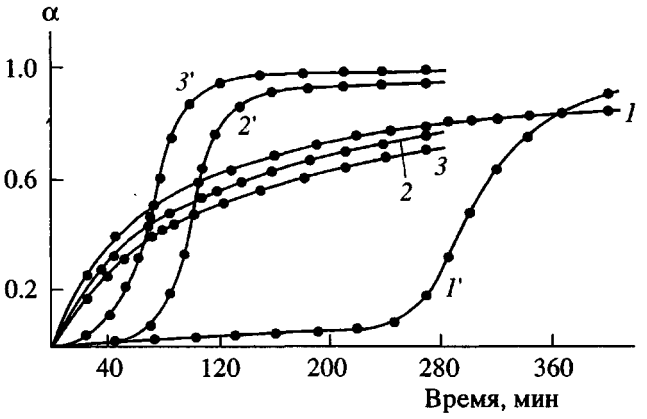

Рис. 2. Кинетика образования ПУ (*1–3*) и ПБМА (*1'–3'*) в наполненных полу-ВПС (20 мас. % талька). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

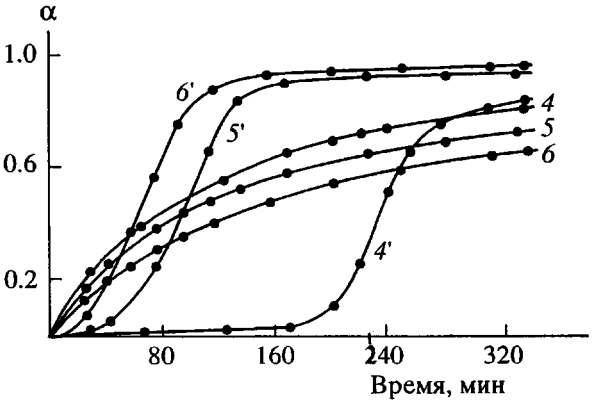

Рис. 3. Кинетика образования ПУ (*4–6*) и ПБМА (*4'–6'*) в наполненных полу-ВПС (40 мас. % талька). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

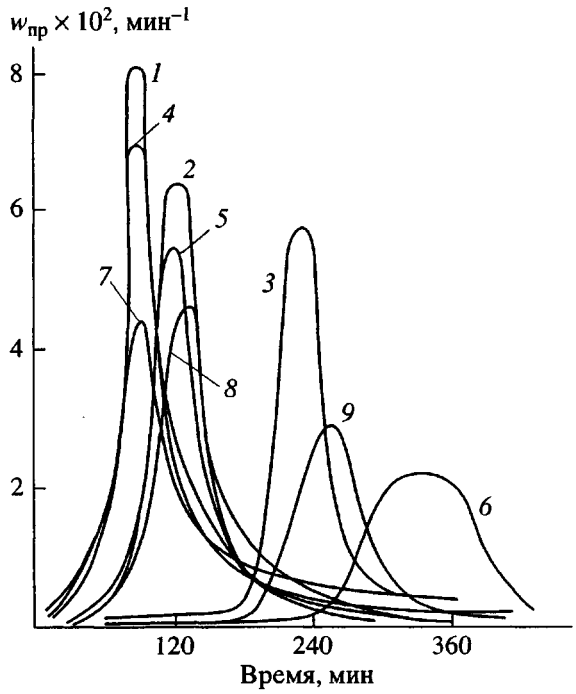

Рис. 4. Зависимость приведенной скорости $w_{пр}$ полимеризации БМА от времени в составе ненаполненной полу-ВПС (*1–3*) и в присутствии 20 (*4–6*) и 40 мас. % наполнителя талька (*7–9*) при концентрации инициатора [I] $\times 10^2$ = 5.40 (*1*, *4*, *7*), 2.96 (*2*, *5*, *8*) и 0.74 моль/л (*3*, *6*, *9*).

автоускорения с повышением концентрации инициатора уменьшается от 200 до 20 мин при соотношении ПУ/ПБМА : наполнитель – 90 : 10 мас. %, при соотношении 80 : 20 мас. % – от 160 до 20 мин и при соотношении 60 : 40 мас. % – от 100 до 15 мин, а степень конверсии, при которой начинается автоускорение, находится в интервале 0.2–0.4. После начала автоускорения скорость образования ПБМА в присутствии 10 мас. % наполнителя при концентрации 5.40×10^{-2} и 2.96×10^{-2} моль/л соизмерима со скоростью образования ПБМА без наполнителя (рис. 1), как видно из рассчитанной зависимости приведенной скорости $w_{пр}$ от времени (табл. 2; рис. 8, кривые *2*, *3*), в то время как с уменьшением концентрации инициатора до $0.74 \times \times 10^{-2}$ моль/л (кривая *1*) скорость образования ПБМА резко падает и максимум кривой зависимости $w_{пр}$ от времени расширяется. Из рис. 8 (кривые *4–6*) видно, что увеличение содержания наполнителя до 20 мас. % приводит к понижению максимальной приведенной скорости по отношению как к ненаполненной полу-ВПС, так и к полу-ВПС с инертным наполнителем (рис. 4, кривые *1*, *2* и *4*, *5*).

Необычное поведение зависимости приведенной скорости от времени наблюдается для полу-ВПС с 40 мас. % наполнителя (рис. 8, кривые *9–11*). Во-первых, происходит резкое уменьшение максимума приведенной скорости при всех концентрациях наполнителя по сравнению как с ненаполненной полу-ВПС, так и ВПС с инертным наполнителем; во-вторых, расширяется максимум приведенной скорости и, в-третьих, время начала автоускорения падает.

Сопоставляя экспериментальные данные по кинетике формирования наполненной и ненаполненной полу-ВПС можно отметить следующие особенности образования ПБМА-составляющей. На первом этапе при введении 20 мас. % БМА в формирующуюся ПУ-сетку происходит почти двукратное увеличение скорости образования ПБМА, так как уменьшается константа обрыва вследствие увеличения вязкости системы за счет введения исходных компонентов ПУ. При этом максимумы кривых зависимости $w_{пр}$ от времени

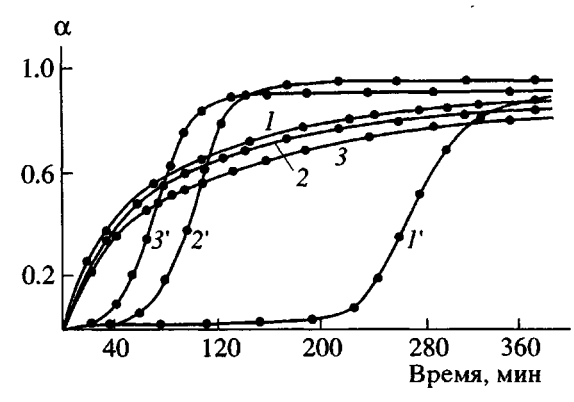

Рис. 5. Кинетика образования ПУ (*1–3*) и ПБМА (*1'–3'*) в присутствии 10 мас. % наполнителя (ТГМ-3) при разной концентрации инициатора. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

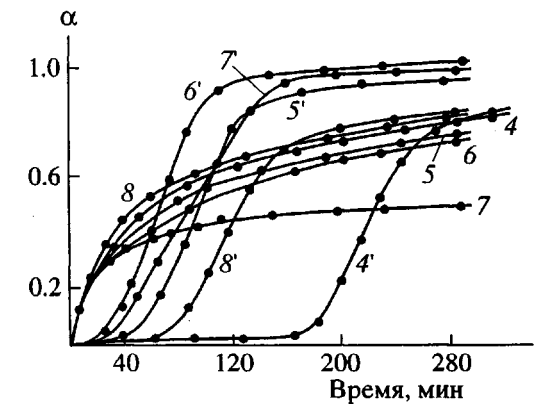

Рис. 6. Кинетика образования ПУ (*4–8*) и ПБМА (*4'–8'*) в присутствии 20 мас. % наполнителя (ТГМ-3) при разной концентрации инициатора и катализатора. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов табл. 2.

для чистого ПБМА и ПБМА в составе полу-ВПС совпадают. В данном случае при образовании ПБМА в составе полу-ВПС диффузия лимитирует только реакции обрыва цепи. В дальнейшем введение минерального наполнителя талька приводит к образованию исходной высоковязкой системы, в которой диффузия может лимитировать и реакции инициирования, что приводит к заметному снижению константы распада и эффективности инициирования. Такое явление, вероятно, наблюдается в наполненных полу-ВПС с низкой концентрацией инициатора, когда образование ПБМА происходит в твердой фазе ПУ (степень превращения ПУ составляет 0.5–0.7). Когда вводится полимерный наполнитель, который может частично набухать в мономере, характер кривых зависимости $w_{пр}$ от времени изменяется. Для этого случая можно предположить, что диффузия лимитирует реакции инициирования в системах с 10 и 20% наполнителя только с низкой концентрацией инициатора (0.74×10^{-2} моль/л), и в этом случае наблюдается аналогичный характер кривых зависимости $w_{пр}$ от времени при образовании ПБМА в составе полу-ВПС с тальком (рис. 4, кривая *6*).

Увеличение содержания наполнителя до 40 мас. %, который набухает в полимере, ведет к росту вязкости системы, и диффузия лимитирует реакцию инициирования даже при высоком содержании инициатора (5.40×10^{-2} и 2.96×10^{-2} моль/л) (рис. 8, кривые *10*, *11*), в результате чего наблюдается резкое падение максимума приведенной скорости по отношению как к ненаполненной системе, так и к системе с инертным наполнителем. Для полу-ВПС с наименьшим содержанием инициатора (0.74×10^{-2} моль/л) (рис. 8, кривая *9*) максимум зависимости $w_{пр}$ от времени резко расширяется, а сама скорость падает.

Скорость образования ПУ-составляющей при постоянной концентрации катализатора находится в прямой зависимости от скорости образования ПБМА-составляющей. С повышением концентрации инициатора (рис. 5–7) увеличивается скорость образования ПБМА, а скорость образования ПУ падает. Эта закономерность сохраняется как для ненаполненных (рис. 1), так и для наполненных полу-ВПС. Варьирование скорости образования ПУ за счет изменения концентрации катализатора также отражается на скорости образования ПБМА (рис. 6, кривые *5'*, *7'*, *8'*). Рост концентрации катализатора уретанообразования от 1.0×10^{-4} до 7.0×10^{-4} моль/л приводит к увеличению скорости образования ПУ (рис 6, кривые *5*, *7*, *8*). При этом скорость образования ПБМА при постоянной концентрации инициатора уменьшается.

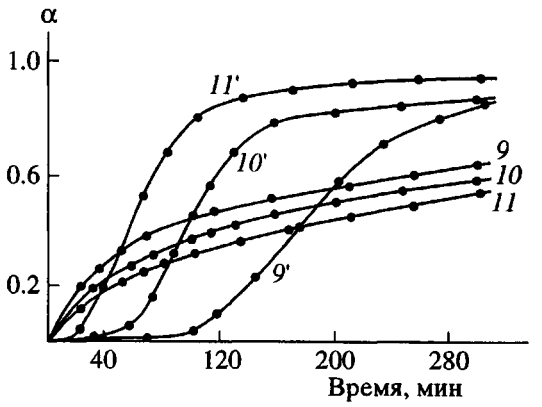

Рис. 7. Кинетика образования ПУ (*9–11*) и ПБМА (*9'–11'*) в присутствии 40 мас. % наполнителя (ТГМ-3) при разной концентрации инициатора. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

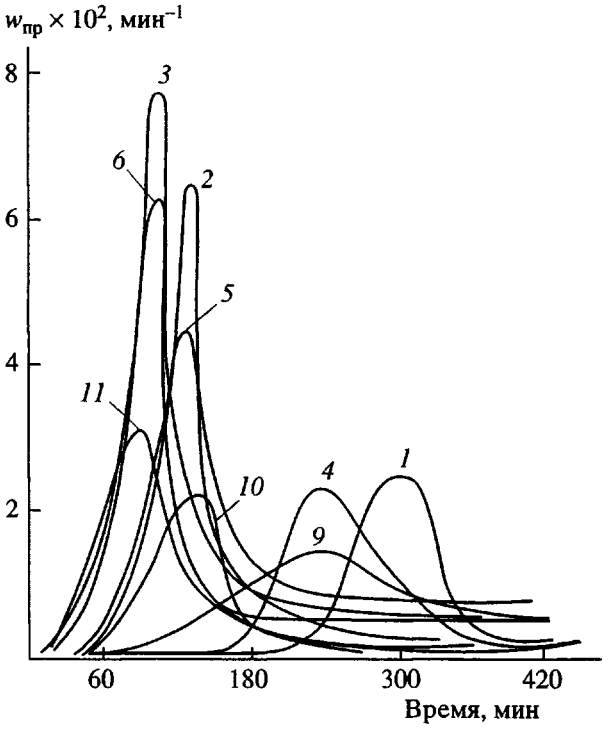

Рис. 8. Зависимость приведенной скорости $w_{пр}$ полимеризации БМА от времени в составе наполненной полу-ВПС (ТГМ-3) при различной концентрации инициатора. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

Установленные изменения кинетики образования наполненной полу-ВПС отражаются на процессе микрофазового разделения в системе, что непосредственно должно проявиться в свойствах композиционных материалов на основе таких полу-ВПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
2. *Липатова Т.Э., Шейнина Л.С., Владимирова Л.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 747.
3. *Шейнина Л.С., Липатова Т.Э., Венгеровская Ш.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2195.
4. *Nesterov A., Horichko V., Lipatov Y.* // Ukr. Polym. J. 1992. V. 1. № 1. P. 132.
5. *Nesterov A., Horichko V., Lipatov Y.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 10. P. 571.
6. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Росовицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 30. № 3. С. 649.
7. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Росовицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 3. С. 563.
8. *Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
9. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
10. *Торопцева Л.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.

Kinetics of Formation of Semiinterpenetrating Polymer Networks in the Presence of Filler

T. T. Alekseeva

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine

Abstract—Kinetic laws of formation of semiinterpenetrating polymer networks based on cross-linked polyurethane (PU) (reaction of polyaddition) and linear poly(butyl methacrylate) (PBMA) (radical polymerization) in the presence of inorganic (talc) and polymeric (the product of triethylene glycol dimethacrylate polymerization) fillers were studied. It is shown that at low degrees of filling (up to 20 wt %) both fillers increase the PBMA formation rate as compared to the initial value,while the PU formation rate decreases. With increasing filler concentration, the formation rates of both PBMA and PU networks decrease. The established laws of the concentrational effects produced by the filler, the catalyst of urethane formation, and the initiator of radical polymerization allow one to control the formation rate of semiinterpenetrating polymer networks and microphase composition of the composite material.