

УДК 541(64+127):539.199

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИСТИРОЛА

© 2003 г. С. И. Грищук, Т. Т. Алексеева, Ю. С. Липатов

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 19.12.2001 г.
Принята в печать 09.12.2002 г.

Изучена кинетика одновременного образования составляющих полных и полузаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого ПУ, линейного и сшитого ПС при изменении кинетических параметров: концентрации инициатора, катализатора, спивающего агента для ПС, соотношение компонентов. Установлено, что одновременное образование двух полимеров по различным механизмам (полиприсоединение и радикальная полимеризация) настолько взаимосвязано, что изменение кинетических параметров оказывает влияние на реакции как уретанообразования, так и полимеризации стирола и отражается на параметрах микрофазового разделения.

Необходимость существенного улучшения физико-механических и других свойств полимерных систем привела к интенсивной разработке нового класса связующих, так называемых гибридных матриц для полимерных композиционных материалов на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Свойства гибридных матриц на основе ВПС зависят от термодинамической совместимости компонентов сеток и кинетики химических реакций, которые фиксируют микрофазовое разделение (МФР) на определенном уровне [1–4]. В ряде исследований, проведенных нами [5–7] и другими авторами [8–12], показано, что кинетика формирования составляющих сеток в ВПС отличается от кинетики формирования индивидуальных сеток. Вследствие этого МФР в системе начинается в различный момент времени после начала реакции [4, 6].

Цель настоящей работы – изучение кинетики реакций одновременного образования составляющих ВПС и полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и сшитого, и линейного ПС при различных кинетических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе 2,4-, 2,6-толуилендиизоцианата (при соот-

ношении 80 : 20 мас. %) и полиоксипропиленгликоля $M = 1050$ при использовании в качестве сшивающего агента триметилолпропана в мольном соотношении 3 : 2. Концентрацию катализатора (дибутилоловодилаурата) варьировали от 0 до 0.7×10^{-5} моль/л. ПС получали радикальной полимеризацией стирола с растворенным в нем инициатором – ДАК, концентрацию которого изменяли от 2.0×10^{-1} до 5.0×10^{-2} моль/л.

Кинетические исследования проводили методом дифференциальной калориметрии на калориметре ДАК-1-1А при 60°C. Термограммы, полученные при формировании обоих компонентов полу-ВПС, обрабатывали следующим образом. Исходя из представления об аддитивном вкладе теплоты образования каждого компонента полу-ВПС в суммарное тепловыделение при реакции, определяли площадь под кривой тепловыделения, соответствующую полимеризации стирола в полу-ВПС, а зная теплоту полимеризации стирола [13], рассчитывали конверсию стирола. Площадь под кривой тепловыделения, которая соответствует уретанообразованию, находили, используя данные по степени завершенности этой реакции, полученной независимым путем (титрование групп NCO по методу Стагга [14]). Кроме того, после прекращения кинетического контроля образцы из калориметра помещали в термо-

E-mail: lipatov@imchem.kiev.ua (Липатов Юрий Сергеевич).

Таблица 1. Состав и параметры микрофазового разделения полу-ВПС на основе ПУ и ПС

| Опыт, № | Состав, мас. % | [кат] × 10 ⁵ , моль/л | [I] × 10 ² , моль/л | k* × 10 ⁵ , кг/моль с | τ _{МФР} , мин | k _{МФР} × 10 ² , мин ⁻¹ | α | |
|---------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------|--|------|-------|
| | | | | | | | ПУ** | ПС*** |
| 1 | ПУ | — | — | 7.5 | — | — | — | — |
| 2 | | 0.3 | — | 12.5 | — | — | — | — |
| 3 | ПС | — | 1.0 | — | — | — | — | — |
| 4 | | — | 2.0 | — | — | — | — | — |
| 5 | | — | 5.0 | — | — | — | — | — |
| 6 | ПУ : ПС (70 : 30) | — | 1.0 | 5.0 | 45.0 | 1.23 | 0.09 | 0.008 |
| 7 | | 0.3 | 1.0 | 10.2 | 18.0 | 1.84 | 0.10 | 0.003 |
| 8 | | 0.7 | 1.0 | 17.7 | 25.0 | 1.42 | 0.21 | 0.008 |
| 9 | | 0.3 | 2.0 | 8.7 | 22.0 | 1.88 | 0.12 | 0.015 |
| 10 | | 0.3 | 5.0 | 8.0 | 25.0 | 2.20 | 0.11 | 0.030 |
| 11 | ПУ : ПС (50 : 50) | 0.3 | 1.0 | 8.7 | 35.0 | 1.62 | 0.13 | 0.004 |
| 12 | ПУ : ПС (30 : 70) | 0.3 | 1.0 | 7.2 | 50 | 1.43 | 0.08 | 0.004 |

* Константа скорости уретанообразования.

** Степень превращения изоцианатных групп и *** стирола в момент МФР.

стат до 100%-ной конверсии, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Параллельно для тех же полу-ВПС и в тех же кинетических условиях определяли время начала МФР — τ_{МФР} в ходе реакции методом точек помутнения на фотокалориметрическом приборе ФПС-3, а также рассчитывали для них коэффициент скорости нарастания флуктуаций концентрации компонентов в системе, который характеризует скорость микрофазового разделения k_{МФР}. Экспериментально эту величину находили из временной зависимости интенсивности светорассеяния, как $\lg I/\tau$, где I — интенсивность светорассеяния, τ — время [15]. Ошибка измерений не превышала 10%. Состав полученных полу-ВПС, константы и время начала МФР представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования исходных ПС и ПУ при различных концентрациях инициатора [I] и катализатора [кат]. Как и следовало ожидать, при повышении концентрации катализатора увеличивается скорость образования ПУ (скорость расходования изоцианатных групп в реакции уретанообразования) (рис. 1, кривые 4, 5; табл. 1). С ростом кон-

центрации инициатора соответственно увеличивается скорость образования ПС (скорость расходования мономера) (рис. 1, кривые 1–3; табл. 1), что соответствует результатам, полученным ранее для чистых ПУ и полибутилметакрилата (ПБМА) [7]. При этом наблюдается существен-

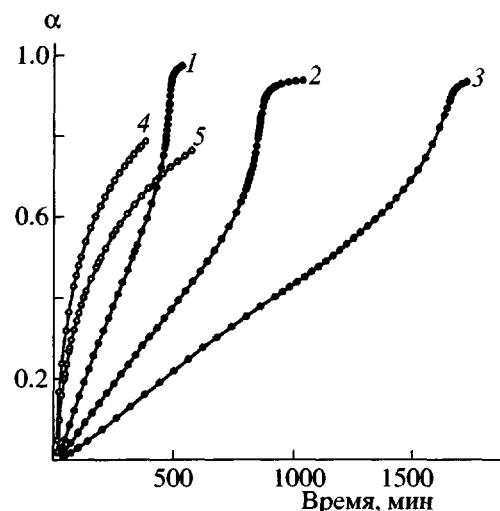


Рис. 1. Кинетические кривые образования исходных ПС (1–3) и ПУ (4, 5). [I] × 10² = 20 (1), 5 (2) и 1.0 моль/л (3); [кат] × 10⁵ = 0.3 (4) и 0 моль/л (5).

Таблица 2. Состав и параметры начала автоускорения для исходного ПС и ПС в составе полных и полу-ВПС

| Состав, мас. % | [кат] × 10 ⁵ | [I] × 10 ² | [ДМЭГ] | Время начала автоускорения, τ_a , мин | Конверсия в момент начала автоускорения α_a |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|--------|--|--|
| | моль/л | | | | |
| ПС | — | 20.0 | — | 385 | 0.603 |
| | — | 5.0 | — | 730 | 0.582 |
| | — | 1.0 | — | 1390 | 0.624 |
| | — | 1.0 | 0.50 | 125 | 0.030 |
| | — | 2.0 | 0.50 | 115 | 0.049 |
| | — | 5.0 | 0.50 | 80 | 0.062 |
| ПУ : ПС (70 : 30) | — | 1.0 | — | 190 | 0.098 |
| | 0.3 | 1.0 | — | 175 | 0.114 |
| | 0.7 | 1.0 | — | 140 | 0.061 |
| | 0.3 | 2.0 | — | 135 | 0.074 |
| | 0.3 | 5.0 | — | 100 | 0.152 |
| | 0.3 | 1.0 | 0.017 | 110 | 0.053 |
| | 0.3 | 1.0 | 0.07 | 75 | 0.027 |
| | 0.3 | 1.0 | 0.22 | 60 | 0.011 |
| | 0.3 | 1.0 | — | 330 | 0.127 |
| ПУ : ПС (50 : 50) | 0.3 | 1.0 | 0.22 | 80 | 0.030 |
| | 0.3 | 1.0 | — | 1010 | 0.311 |
| ПУ : ПС (30 : 70) | 0.3 | 1.0 | — | 100 | 0.038 |
| | 0.3 | 1.0 | 0.22 | | |

ное уменьшение времени до начала автоускорения τ_a , а степень превращения, при которой начинается автоускорение α_a , приблизительно равна 0.6 (табл. 2) [16].

Кинетические кривые образования ПУ- и ПС-составляющих в полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % при варьировании концентрации катализатора (концентрация инициатора посто-

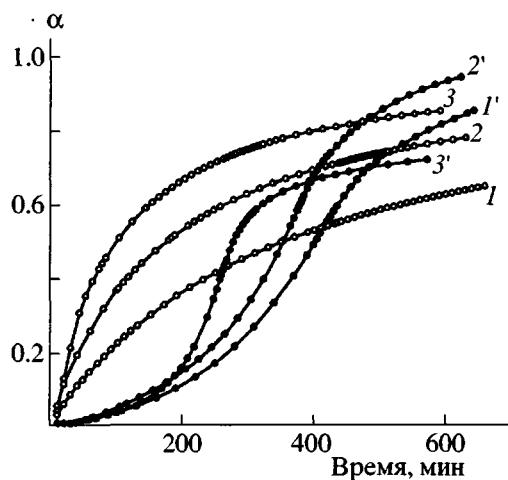


Рис. 2. Кинетические кривые образования ПУ (1–3) и ПС (1'–3') в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %. [кат] × 10⁵ = 0 (1), 0.3 (2) и 0.7 моль/л (3); [I] × 10² = 1 × 10⁻² моль/л.

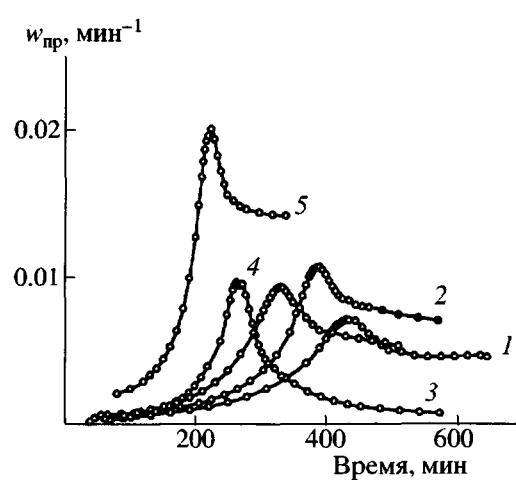


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости $w_{\text{пр}}$ полимеризации стирола от времени в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % при варьировании концентрации катализатора и инициатора. [кат] × 10⁵ = 0 (1), 0.3 (2, 4, 5) и 0.7 моль/л (3); [I] × 10² = 1.0 (1–3), 2.0 (4) и 5.0 моль/л (5).

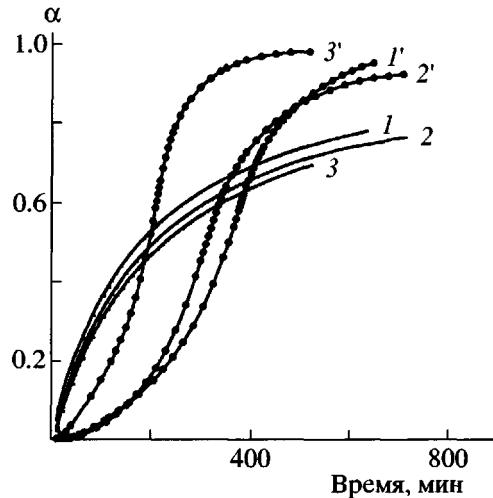


Рис. 4. Кинетические кривые образования ПУ (1–3) и ПС (1'–3') в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %. $[I] \times 10^2 = 1 (1, 1'), 2 (2, 2') \text{ и } 5.0 \text{ моль/л} (3, 3')$.

янная) приведены на рис. 2. Видно, что изменение концентрации катализатора в системе полу-ВПС, как и в случае систем ПУ–ПБМА [7], в большей степени отражается на кинетике образования ПУ и, как следствие, изменяется кинетика образования ПС. С повышением концентрации катализатора увеличивается скорость уретанообразования (табл. 1) и рассчитанные максимальные приведенные скорости $w_{\text{пр}}$ образования ПС-составляющей; при этом время до начала автоускорения τ_a и степень превращения α_a уменьшаются (рис. 3, табл. 2).

Следовательно, как и в случае систем ПУ–ПБМА [7], при варьировании концентрации катализатора наблюдается эффект изменения кинетики образования ПУ-сетки и ПС-составляющей, что указывает на взаимосвязь двух различных, но одновременно протекающих процессов – полиприсоединения и радикальной полимеризации.

На рис. 4 представлены кинетические кривые образования ПС- и ПУ-составляющих в полу-ВПС того же состава при различных концентрациях инициатора (концентрация катализатора постоянна). Представленные экспериментальные результаты показывают, что варьирование концентрации инициатора в большей степени отражается на кинетике полимеризации стирола (кривые 1'–3'); при этом скорость уретанообразования изменяется незначительно (рис. 4, кривые 1–3; табл. 1). С повышением концентрации инициатора максимальная приведенная скорость $w_{\text{пр}}$ образо-

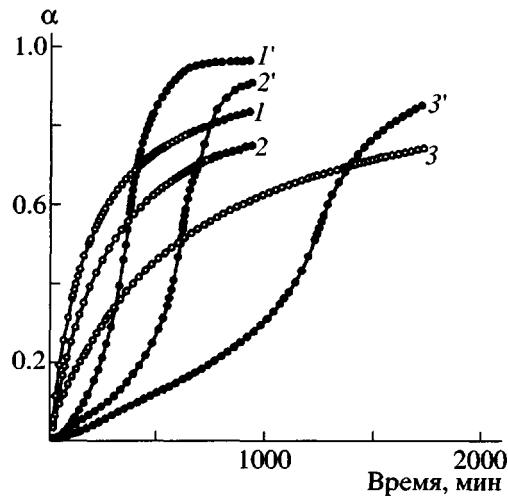


Рис. 5. Кинетические кривые образования ПУ (1–3) и ПС (1'–3') в полу-ВПС при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, $[\text{кат}] = 0.3 \times 10^{-5}$ моль/л и соотношении ПУ : ПС = 70 : 30 (1, 1'), 50 : 50 (2, 2') и 30 : 70 мас. % (3, 3').

вания ПС-составляющей увеличивается (рис. 3), время до начала автоускорения τ_a уменьшается, а степень превращения α_a возрастает (табл. 2). Скорость формирования ПУ тем ниже, чем выше скорость полимеризации стирола при постоянной концентрации катализатора. Тот же эффект наблюдается в полу-ВПС на основе ПУ и линейного ПБМА [5].

Из характера кинетических кривых образования ПС- и ПУ-составляющих в полу-ВПС при различном соотношении компонентов ПУ : ПС (70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 мас. %) при постоянных концентрациях инициатора и катализатора видно, что скорость образования ПУ-составляющей изменяется в ряду 70 : 30 > 50 : 50 > 30 : 70 (рис. 5, кривые 1–3; табл. 1), что связано, вероятно, с разбавлением системы. Приведенные скорости $w_{\text{пр}}$ образования ПС повышаются с увеличением содержания ПУ, что связано с ростом вязкости системы (рис. 6). Значения τ_a и α_a в этом ряду возрастают. Это, по-видимому, как и в работе [5], обусловлено более быстрым нарастанием вязкости системы при большем содержании ПУ-составляющей. Увеличение вязкости среды затрудняет диффузию как макроцепей, так и их активных центров в полимерном клубке. При этом константа скорости обрыва цепи оказывается функцией вязкости системы: $k_0 = f(\eta)$. В процессе образования полу-ВПС вязкость настолько возрастает, что приводит к резкому уменьшению k_0 по срав-

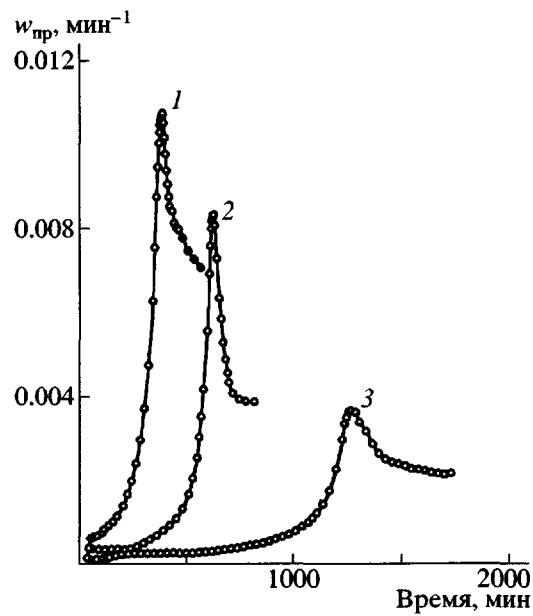


Рис. 6. Зависимость приведенной скорости $w_{\text{пр}}$ полимеризации стирола от времени в полу-ВПС при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, [кат] = 0.3×10^{-5} моль/л и соотношении 70 : 30 (1), 50 : 50 (2) и 30 : 70 мас. % (3).

нению с константой роста k_p и соответственно к увеличению соотношения k_p/k_0 и скорости полимеризации v согласно уравнению [17]

$$v = k_p[M] v_{\text{ин}}^{1/2} / k_0^{1/2}$$

В табл. 1 представлены результаты исследования процесса МФР полу-ВПС методом светорассеивания. Экспериментальные данные показывают, что время начала МФР зависит от кинетики

реакций образования составляющих компонентов полу-ВПС. Время до начала МФР увеличивается с ростом концентрации инициатора полимеризации стирола и катализатора реакции уретанообразования, тогда как для системы ПУ-ПБМА наблюдалась обратная картина (время начала МФР практически линейно уменьшалось с повышением концентрации инициатора) [5]. При этом конверсия уретанообразования в момент начала МФР почти не изменяется, а степень превращения стирола увеличивается на порядок.

Для систем с разным содержанием компонентов показано (табл. 1), что увеличение скорости полимеризации составляющих полу-ВПС уменьшает время начала МФР (от 18 до 50 мин), при этом константа скорости МФР возрастает с 1.43 до 1.84, а степени превращения в момент начала МФР для каждого компонента близки, что согласуется с данными работы [5].

Таким образом, полученные результаты показывают, что процессы образования ПУ- и ПС-составляющих при одновременном образовании полу-ВПС оказываются настолько взаимосвязаны, что варьирование концентрации инициатора при постоянной концентрации катализатора (или наоборот) приводит к изменению скорости образования как ПУ, так и ПС. Установлено, что основным фактором, который определяет параметры МФР, является кинетика образования составляющих полу-ВПС.

На примере двух сшитых систем – сетчатого ПУ и ПС, сшитого диметакрилатом этиленглико-

Таблица 3. Состав ВПС на основе ПУ и ПС

| Опыт, № | Состав, мас. % | $[I] \times 10^5$ | $[I] \times 10^2$ | [ДМЭГ] | $k \times 10^5$, кг/моль с |
|---------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|--------------------------------|
| | | моль/л | | | |
| 1 | ПС | – | 1.0 | 0.50 | – |
| 2 | | – | 2.0 | 0.50 | – |
| 3 | | – | 5.0 | 0.50 | – |
| 4 | | 0.3 | 1.0 | 0.50 | – |
| 5 | ПУ : ПС (70 : 30) | 0.3 | 1.0 | 0.017 | 8.3 |
| 6 | | 0.3 | 1.0 | 0.07 | 7.2 |
| 7 | | 0.3 | 1.0 | 0.22 | 5.5 |
| 8 | ПУ : ПС (50 : 50) | 0.3 | 1.0 | 0.22 | 4.6 |
| 9 | ПУ : ПС (30 : 70) | 0.3 | 1.0 | 0.22 | 3.1 |

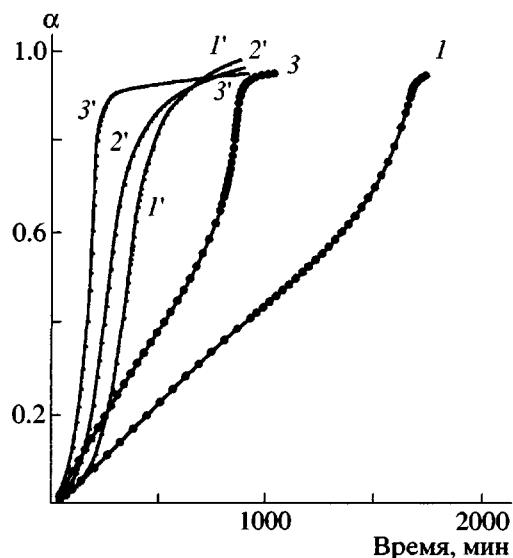


Рис. 7. Кинетические кривые образования линейного ПС (1, 3) и сшитого ПС (1'-3') при $[I] \times 10^2 = 1$ (1, 1'), 2 (2') и 5 моль/л (3, 3'), а также $[\text{ДМЭГ}] = 0.5$ моль/л (1'-3').

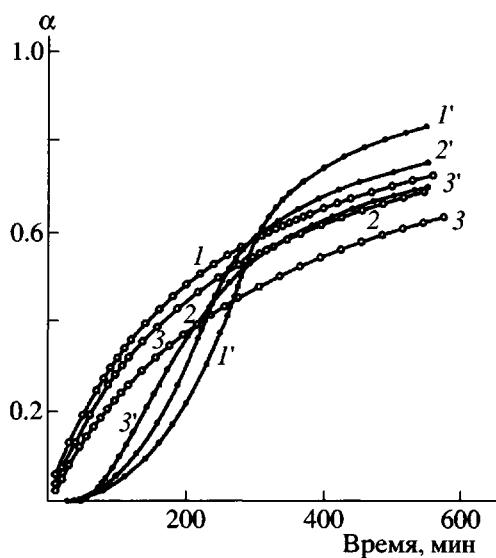


Рис. 8. Кинетические кривые образования ПУ (1-3) и ПС (1'-3') в ВПС состава 70 : 30 мас. % при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, $[\text{кат}] = 0.3 \times 10^{-5}$ моль/л и $[\text{ДМЭГ}] = 0.017$ (1, 1'), 0.07 (2, 2') и 0.22 моль/л (3, 3').

ля (ДМЭГ) изучена кинетика образования составляющих ВПС. Состав ВПС представлен в табл. 2 и 3. Кинетические кривые для исходных линейного и сшитого ПС при варьировании концентрации инициатора приведены на рис. 7. Как видно, начальный отрезок кинетических кривых радикальной полимеризации стирола и сополимеризации стирола с ДМЭГ при одинаковых концентрациях инициатора (рис. 7, кривые 1 и 1', 3 и 3') остается неизменным. Таким образом, введение сшивающего агента (до 0.5 моль/л) не влияет на начальную скорость сополимеризации, а время до начала автоускорения τ_a и степень превращения α_a уменьшаются относительно этих значений для линейного ПС. С увеличением концентрации инициатора в составе ВПС τ_a уменьшается, а α_a (в отличие от полу-ВПС) возрастает (рис. 7, кривые 1'-3'; табл. 2), что согласуется с данными, полученными в работах [6, 18, 19]. Установлено, что при изменении концентрации инициатора все три кинетические кривые образования сшитого ПС пересекаются при $\alpha = 0.9$, после чего изменяется характер хода кривых, что можно объяснить усилением влияния клеточного эффекта при увеличении концентрации инициатора и замедлением полимеризации вследствие стерических затруднений. Как видно из рисунка, процесс автоускорения в присутствии сшивающего агента протекает

значительно быстрее, чем при образовании линейного ПС. Это, вероятно, объясняется тем, что с добавлением сшивающего агента в системе возрастает вязкость [17] и концентрация двойных связей.

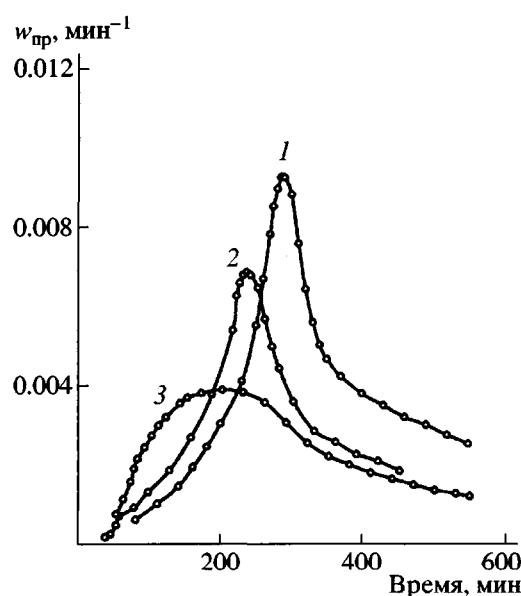


Рис. 9. Зависимость $w_{\text{пр}}$ полимеризации стирола от времени в ВПС состава 70 : 30 мас. % при $[\text{ДМЭГ}] = 0.017$ (1), 0.07 (2) и 0.22 моль/л (3). $[I] = 1 \times 10^{-2}$ и $[\text{кат}] = 0.3 \times 10^{-5}$ моль/л.

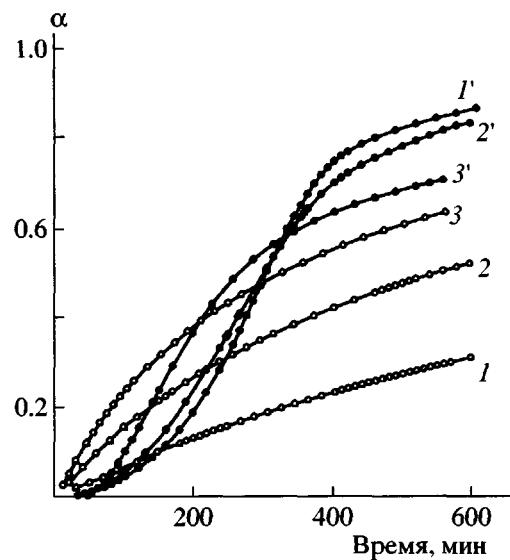


Рис. 10. Кинетические кривые образования ПУ (1–3) и ПС (1'–3') в ВПС при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, [кат] = $= 0.3 \times 10^{-5}$, [ДМЭГ] = 0.22 моль/л и соотношении ПУ : ПС = 70 : 30 (1, 1'), 50 : 50 (2, 2') и 30 : 70 мас. % (3, 3').

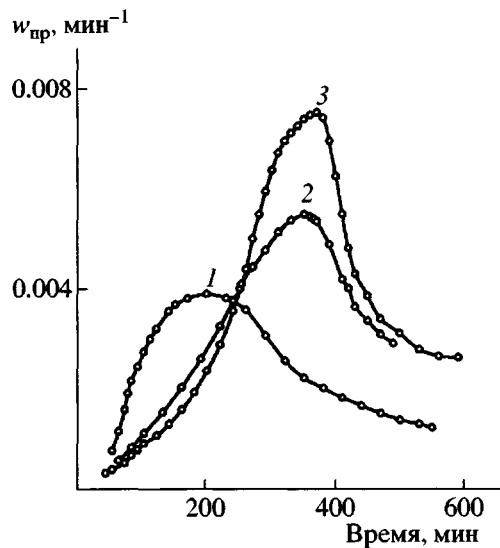


Рис. 11. Зависимость $w_{\text{пр}}$ полимеризации стирола от времени в ВПС при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, [кат] = $= 0.3 \times 10^{-5}$, [ДМЭГ] = 0.22 моль/л и соотношении ПУ : ПС = 70 : 30 (1), 50 : 50 (2) и 30 : 70 мас. % (3).

При варьировании концентрации сшивающего агента в составе ВПС скорость образования ПС-составляющей до начала автоускорения остается практически неизменной (рис. 8, кривые 1'-3'), в то время как скорость образования ПУ-составляющей уменьшается с увеличением количества ДМЭГ (рис. 8, кривые 1–3; табл. 3). Из рассчитанных приведенных скоростей образования ПС, представленных на рис. 9, видно, что с увеличением концентрации сшивающего агента скорость образования ПС-составляющей возрастает до 200 мин – времени, при котором наблюдается максимальное значение $w_{\text{пр}}$ образования ПС-составляющей при концентрации ДМЭГ = 0.22 моль/л. В дальнейшем происходит изменение закономерностей образования ПС и w_{max} уменьшается при повышении концентрации сшивающего агента. Как и в предыдущем случае (рис. 7), характер хода кинетических кривых образования сшитого ПС изменяется, но при меньших значениях α ($\alpha \sim 0.6$), что обусловлено более высокой вязкостью системы и влиянием стерических факторов вследствие присутствия в системе ПУ. Как видно из рис. 8, при повышении концентрации ДМЭГ автоускорение заканчивается раньше и при меньшей конверсии (табл. 2). По-видимому, это связано с тем, что образование более плотной (соответственно жесткой) сетки ПС снижает подвижность реакцион-

ных центров, что приводит к уменьшению скорости образования ПС (клеточный эффект проявляется в большей степени и при меньшей конверсии).

На рис. 10 представлены кинетические кривые образования ПУ и ПС в ВПС при разных соотношениях компонентов. Изменение состава ВПС в большей степени отражается на кинетике формирования ПУ-составляющей и в меньшей – на ПС-составляющей. Скорость образования как ПС- (до автоускорения), так и ПУ-составляющих уменьшается в ряду составов 70 : 30 > 50 : 50 > 30 : 70 и коррелирует с данными, полученными для полу-ВПС (рис. 5). Следует отметить, что если в полу-ВПС варьирование состава в большей степени отражается на кинетике полимеризации стирола, то в ВПС – на ПУ-составляющей. При этом скорость образования ПС в полу-ВПС намного ниже, чем в соответствующих ВПС, а скорость уретанообразования в ВПС уменьшается в ~2 раза. Кроме того, процесс автоускорения в ВПС начинается и оканчивается намного раньше и при более низких конверсиях, чем в соответствующих полу-ВПС (табл. 2). При увеличении содержания ПУ в ВПС, как и в случае полу-ВПС, автоускорение начинается при меньших значениях t_a и α_a , при этом величина w_{max} уменьшается в ряду составов 30 : 70 –

50 : 50–70 : 30 (рис. 11). Наблюдаемые закономерности аналогичны закономерностям, полученным при варьировании концентрации ДМЭГ (рис. 8), что объясняется теми же причинами.

Анализируя данные по кинетике формирования ПУ и ПС в составе полу-ВПС и ВПС, приходим к выводу, что введение сшивающего агента для ПС способствует ускорению его образования, это непосредственно отражается на кинетике уретанообразования; это согласуется с данными, работы [6].

Сопоставляя кинетику формирования для систем ПУ–ПС и ПУ–ПБМА, необходимо отметить, что первые образуются значительно медленнее, чем вторые за счет более низкой скорости полимеризации стирола, что соответственно и вызывает некоторые различия как в характере кинетических величин, так и параметров МФР.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что процесс получения ВПС характеризуется наличием двух процессов – химической кинетики формирования ВПС и физической кинетики фазового разделения, происходящего в неравновесных условиях. В результате образуется термодинамически неравновесная система с неполным МФР. Одновременное формирование двух полимеров по различным механизмам (полиприсоединение и радикальная полимеризация) настолько взаимосвязано, что варьирование концентрации катализатора, инициатора, сшивающего агента, а также соотношения компонентов при постоянной концентрации инициатора (или катализатора) приводит к изменению скорости образования ПС и ПУ. Варьирование кинетических параметров формирования полу-ВПС и ВПС влияет на параметры микрофазового разделения. При получении ВПС за счет реализации разных механизмов (полиприсоединение и полимеризация) одна из сеток обычно формируется раньше и служит матрицей для другой. Матричная сетка существенно меняет условия протекания реакции образования второй сетки, выделяясь как микрофаза, вследствие возникающей термодинамической несовместимости цепей. Изменение кинетических условий формирования ВПС непосредственно проявляется в многообразии микрофазовых структур последних.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю.С. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 771.
2. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
3. Lipatov Y.S. // Advances Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by Frisch K., Klempler D. Lancaster: Technomic Publ., 1990. V. 1. P. 261.
4. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkin N.V. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 610.
5. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Рожовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
6. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. // Polym. Commun. 1991. V. 32. № 8. P. 254.
7. Алексеева Т.Т. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 11. С. 69.
8. He X., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1991. V. 65. P. 44.
9. He X., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polym. Int. 1993. V. 32. № 3. P. 289.
10. Zhou P., Xu Q., Frisch H.L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 4. P. 938.
11. He X., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polym. Int. 1993. V. 32. P. 295.
12. Derrongh S.N., Rouf C., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1991. V. 65. P. 1.
13. Stagg H.E. // Analyst. 1946. V. 71. № 849. P. 557.
14. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972.
15. Андреева В.М., Тагер А.А., Тюкова И.С., Голенко-ва Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2604.
16. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
17. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
18. Zhu S., Tian Y., Hamielec A.E. // Polymer. 1990. V. 31. № 1. P. 154.
19. Li W.H., Hamielec A.E., Crowe C.M. // Polymer. 1989. V. 30. № 18. P. 1513.

Kinetics of Formation of Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly(urethane) and Polystyrene

S. I. Grishchuk, T. T. Alekseeva, and Yu. S. Lipatov

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

Abstract—The kinetics of the simultaneous formation of constituents of interpenetrating polymer networks and semiinterpenetrating polymer networks based on a network PU and linear and crosslinked polystyrenes were studied under variable kinetic parameters: the concentrations of an initiator, catalyst, and crosslinking agent (for polystyrene) and the ratio of components. It was shown that the simultaneous formations of two polymers following two mechanisms (polyaddition and free-radical polymerization) are interrelated to such an extent that a variation in the kinetic parameters influences both the urethane-formation reaction and the polymerization of styrene and affects the features of phase separation.