

УДК 541.64:539.2:536.7

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ *in situ* СМЕСЕЙ ДВУХ ЛИНЕЙНЫХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ (КИНЕТИКА, ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА)

© 2004 г. Л. Ф. Косянчук, Ю. С. Липатов, Н. В. Яровая, Н. В. Бабкина,  
А. Е. Нестеров, О. И. Антоненко

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

Поступила в редакцию 01.12.2003 г.

Принята в печать 13.05.2004 г.

Изучены кинетика образования *in situ* линейных ПММА и ПУ на основе олигопропиленгликоля, толуилендиизоцианата, бутандиола и процессы фазового разделения, проходящего в ходе реакции. Методами ДСК и динамического механического анализа определены теплофизические и вязкоупругие свойства смесей данных полимеров. Показано, что кинетика образования обоих полимеров влияет на процессы фазового разделения. Полученные кинетические и термодинамические характеристики определяют теплофизические и вязкоупругие свойства изученных систем.

Реакционному смешению полимеров в последние годы уделяется все большее внимание [1]. В основном это относится к получению полу- и полных ВПС [2]. Что касается смесей линейных полимеров, то детально и широко изучены смеси, образованные из раствора и расплава уже готовых макромолекул [3]. Малоизученными остаются смеси, сформированные *in situ*. В литературе имеются одиночные публикации, касающиеся только косвенно данной проблемы и посвященные в основном изучению ВПС, например работа [4], в связи с чем представляло интерес системно изучить сформированные таким способом смеси двух линейных несовместимых полимеров: кинетику их одновременного формирования, процессы фазового разделения и их влияние на свойства смесей. С этой целью была выбрана смесь ПММА : ПУ. Полимеры получали одновременно по реакциям, протекающим по разным механизмам: ПУ – по реакции полиприсоединения, а ПММА – свободнорадикальной полимеризацией. ПУ синтезировали на основе олигопропиленгликоля (ОПГ) с  $M = 1000$ , толуилендиизоцианата (ТДИ) и бутандиола (БД) в качестве удлинителя цепи. Для данной системы были определены кинетические, термодинамические и теплофизические

характеристики, а также вязкоупругие свойства полученных смесей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили смеси ПММА и ПУ, синтезированного из макродиизоцианата на основе ОПГ, смеси 2,4- и 2,6-ТДИ (65:35), взятых в соотношении 1:2, и БД как удлинителя цепи, взятого в эквивалентном количестве к макродиизоцианату. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество ММА с растворенным в нем инициатором (ДАК в концентрации 0.005 моль/л). Совместные реакции полиприсоединения ПУ и свободнорадикальной полимеризации ММА проводили при 60°C. Кинетику процессов изучали калориметрически на приборе ДАК-1-1А. При этом разделение реакций уретанообразования и полимеризации ММА осуществляли так же, как описано в работе [5].

Параметры процесса фазового разделения (время начала фазового разделения и его скорость) определяли методом светорассеяния [6–8]. Для этого реакционные смеси помещали между двумя стеклянными пластинками в виде сандвича с прокладками на периферии с тем, чтобы устранить контакт с воздухом, испарение компонентов в процессе реакции и обеспечить постоянную

E-mail: todos@ukrpack.net (Тодосийчук Тамара Тимофеевна).

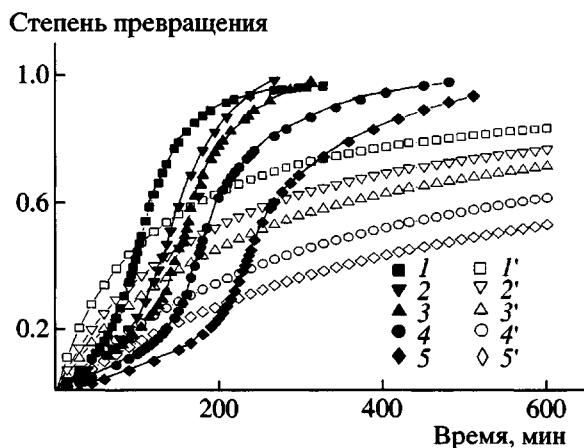


Рис. 1. Кинетика образования ПММА (1–5) и ПУ (1'–5') в полимерных смесях при соотношении ПУ:ПММА = 80:20 (1, 1'), 70:30 (2, 2'), 60:40 (3, 3'), 50:50 (4, 4') и 40:60 (концентрация инициатора 0.005 моль/л) (5, 5').

толщину образца. Времена начала фазового разделения оценивали по изломам на зависимостях интенсивности светорассеяния от продолжительности реакции.

Образцы для исследования методами ДСК и динамического механического анализа (ДМА) получали между стеклами на лавсановой подложке с использованием герметических ограничителей. Пленки выдерживали при 60°C в течение месяца до полного исчезновения реакционноспособных групп. В ИК-спектрах таким образом полученных образцов не обнаружено полос поглощения групп NCO ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ) и связей  $>\text{C}=\text{C}<$  ( $1610\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ ).

Калориметрические исследования проводили с помощью дифференциально-сканирующего калориметра на диатермической оболочке в интервале 133–403 K при скорости нагревания 2 град/мин. Температуру стеклования определяли как температуру, отвечающую половине соответствующего скачка теплоемкости [9]. Погрешность оценки температур стеклования составляла порядка 2–3%.

Измерения с помощью ДМА выполняли на частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц в интервале 200–470 K. Из температурной зависимости механических потерь определяли значения температуры стеклования  $T_c$  (по  $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ ).

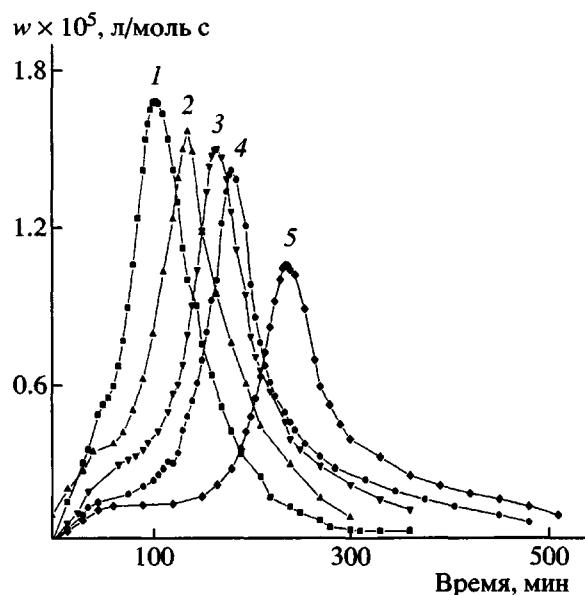


Рис. 2. Зависимости скорости  $w$  в реакции образования ПММА в смесях ПУ:ПММА = 80:20 (1), 70:30 (2), 60:40 (3), 50:50 (4) и 40:60 (5).

По параметрам релаксационных максимумов согласно методу, предложенному в работе [10], находили степень сегрегации (степень разделения) компонентов исследуемых смесей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Кинетика реакций образования ПУ и ПММА при одновременном формировании смесей ПУ–ПММА

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования ПУ и ПММА, полученных одновременно в смеси, а на рис. 2 — временные зависимости скоростей реакции полимеризации MMA в зависимости от состава исходных смесей при концентрации инициатора радикальной полимеризации 0.005 моль/л. Реакцию образования ПУ проводили без катализатора. Из рис. 2 видно, что скорость реакции уретанообразования уменьшается с увеличением содержания MMA при соотношении ПУ:ПММА = 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, что связано с “разбавлением” системы. Из рис. 1 и 2 следует, что скорость полимеризации MMA изменяется в этом же ряду подобным образом. Рост скорости полимеризации при уменьшении содержания MMA связан с нарастанием исходной вязкости за счет макродизоцианата, что приводит к падению величины константы скорости обрыва [11].

Пользуясь значениями степеней конверсии каждого полимера в момент времени  $t$  и долями компонентов в исходной смеси, определяли количество (долю) ПУ и ПММА в данный момент времени. На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости составов смесей образующихся ПУ и ПММА от продолжительности реакции. Следует отметить, что при формировании *in situ* полимерной смеси в реакционной системе одновременно присутствуют ПУ, ПММА и непрореагировавшие исходные компоненты. Состав полимерной смеси на разных стадиях реакции не соответствует составу исходной смеси. Из рисунка видно, что для полного завершения реакций требуется довольно продолжительное время (более 30 дней, по истечению которых полностью исчерпываются реакционные группы исходных компонентов). При этом составы полимерных смесей на глубоких стадиях конверсии MMA при большем содержании в системе уретановых компонентов будут ближе к соотношению исходных реагентов вследствие большей скорости образования ПУ (табл. 1).

Таким образом, проведенные исследования показали, что наблюдаемые кинетические закономерности укладываются в рамки общепринятых теоретических представлений о кинетике реакций образования подобных полимеров.

#### *Фазовое разделение в процессе формирования смесей ПУ–ПММА*

На рис. 4 приведена зависимость времени начала фазового разделения от состава смеси ПУ–ПММА. Видно, что эта зависимость проходит через минимум. Смещение ее в сторону меньшего содержания ПММА может быть обусловлено

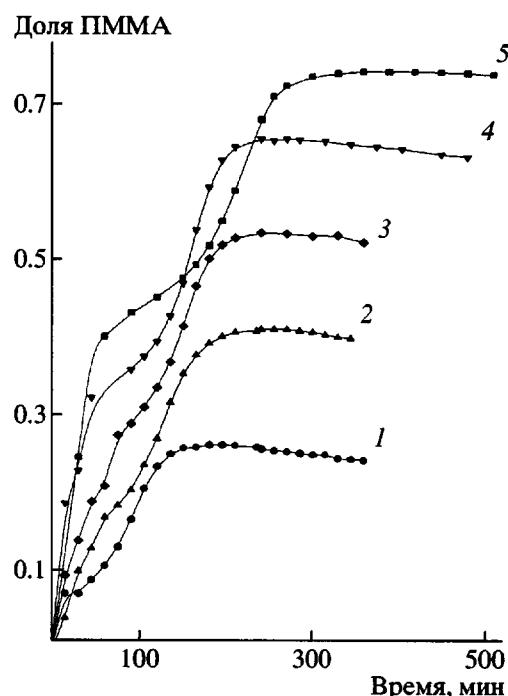


Рис. 3. Изменение состава образующихся в ходе реакции смесей ПУ с ПММА в зависимости от соотношения исходных концентраций компонентов уретанообразования и MMA, равного 80:20 (1), 70:30 (2), 60:40 (3), 50:50 (4) и 40:60 (5).

большим соотношением молекулярных масс ПММА и ПУ.

Поскольку временные зависимости логарифмов интенсивности светорассеяния на начальных стадиях реакции во всех случаях были линейны (типичный график приведен на рис. 5), что, согласно Кану и Хилларду [7, 8], является одним из критериев спинодального механизма фазового распада, данные светорассеяния были обработаны в рамках линеаризованной теории Кана-

Таблица 1. Параметры фазового разделения смесей и кинетические параметры образования ПУ и ПММА, сформированных в смесях *in situ*

Соотношение исходных компонентов ПУ : ПММА	$k_{\text{ПУ}} \times 10^3$ , кг/моль мин	Время максимальной скорости полимеризации MMA, мин	Время начала фазового разделения, мин	$2R(q) \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	Степень превращения ПУ в момент фазового разделения	Степень превращения ПММА в момент фазового разделения
80 : 20	18.50	105	—	—	—	—
70 : 30	11.60	150	51	6.34	21.0	9.0
60 : 40	10.90	165	34	7.78	15.0	7.0
50 : 50	9.05	181	58	2.81	14.0	6.0
40 : 60	7.41	233	62	2.83	12.0	5.0

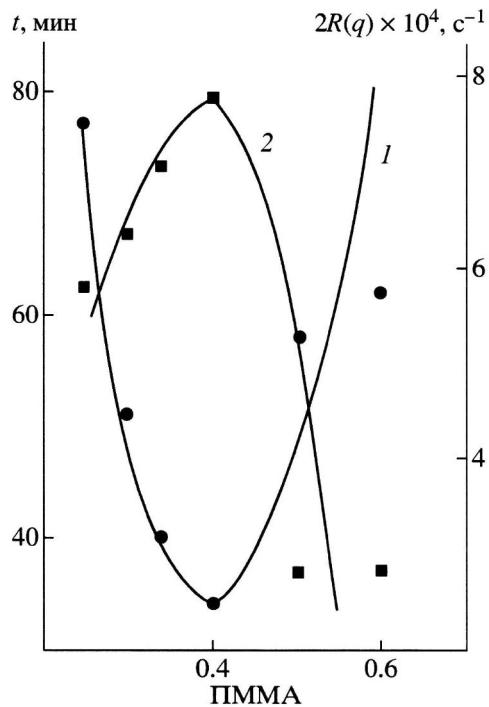


Рис. 4. Зависимость времени начала (1) и скорости (2) фазового разделения от состава для смесей ПУ-ПММА.

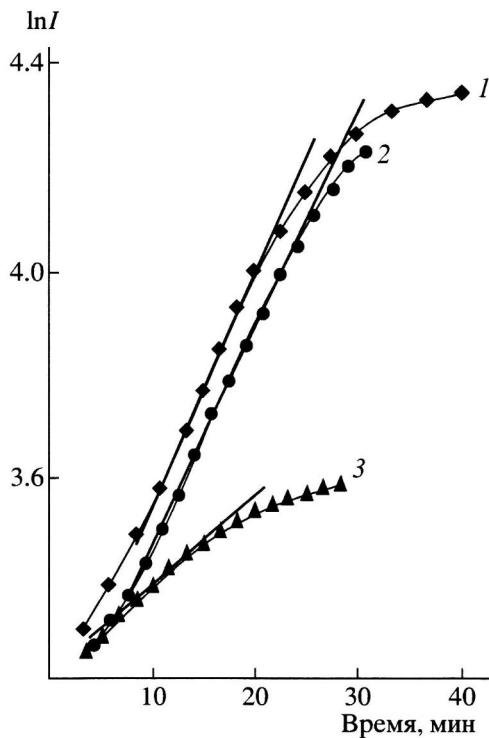


Рис. 5. Зависимость  $\ln I$  от времени для смесей ПУ-ПММА состава 60:40 (1), 70:30 (2) и 40:60 (3).

Хилларда для спинодального распада. Следует отметить, что в данном случае мы имеем многокомпонентную систему, где изменяются как коэффициенты поступательной диффузии  $D_c(T)$  из-за изменения ММ образующихся продуктов, так и глубина “переохлаждения” (различия реальной температуры от температуры спинодали), т.е. может изменяться термодинамическая движущая сила фазового разделения, определяемая как  $(\chi - \chi_s)/\chi_s$ , где  $\chi_s$  — параметр термодинамического взаимодействия в точке спинодали. Изменения этих двух факторов в разных направлениях в принципе могут привести к линеаризации зависимости логарифма интенсивности светорассеяния от продолжительности реакции, формально свидетельствуя о спинодальном механизме фазового разделения. Для расчета так называемого факто-ра усиления  $2R(q)$  ( $q$  — волновое число) [6], характеризующего скорость нарастания флуктуаций концентрации, согласно уравнению  $\ln I = 2R(q)t$  ( $I$  — интенсивность светорассеяния,  $t$  — время) применяли теорию Кана-Хилларда. Основанием использования этой теории послужили результаты оптической микроскопии данных образцов (рис. 6), которые явно свидетельствовали о наличии спи-

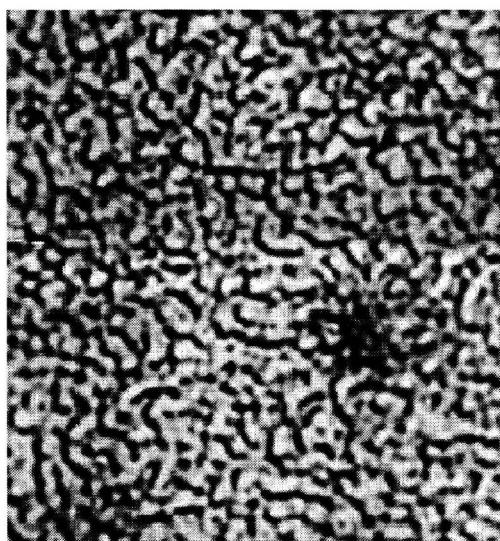


Рис. 6. Микрофотография конечных продуктов синтеза смеси ПУ-ПММА состава 50:50.  $\times 400$ .

нодальных структур. Определенные величины  $2R(q)$  в зависимости от состава исходных смесей приведены в табл. 1 и на рис. 5 (кривая 2). Как видно из рис. 4, зависимость  $2R(q)$  от состава смесей проходит через максимум, отвечающий мини-

муму концентрационной зависимости времени начала фазового разделения.

Таким образом, в случае формирования смесей ПУ-ПММА индуцированное реакцией разделение фаз в образующихся *in situ* смесях линейных ПУ-ПММА приводит к формированию пространственно периодических взаимосвязанных структур при спинодальном механизме распада.

#### *Теплофизические свойства смесей ПУ-ПММА*

На рис. 7 представлены кривые ДСК для чистых ПУ, ПММА и их смесей при разном соотношении исходных компонентов. Видно, что на зависимостях  $C_p = f(T)$  наблюдаются два излома, соответствующих двухфазной структуре смесей и отвечающих переходам стеклования разделившихся в ходе реакции фаз, по которым были определены их температуры стеклования, и с помощью уравнения Фокса [12] рассчитаны их составы (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что составы выделившихся фаз связаны с составами исходных смесей и проходят для обоих компонентов через минимум. Такие зависимости являются свидетельством того, что в ходе реакционного формования смеси термодинамическая несовместимость компонентов возникает на разных стадиях реакции в зависимости от соотношения компонентов и скоростей реакций, определяющих динамику нарастания ММ.

Следует отметить, что концентрационная зависимость времени начала фазового разделения (табл. 1) коррелирует с зависимостью составов выделившихся фаз при различном соотношении исходных компонентов в смеси (табл. 2). Обе эти зависимости подобны, и минимальное время на-

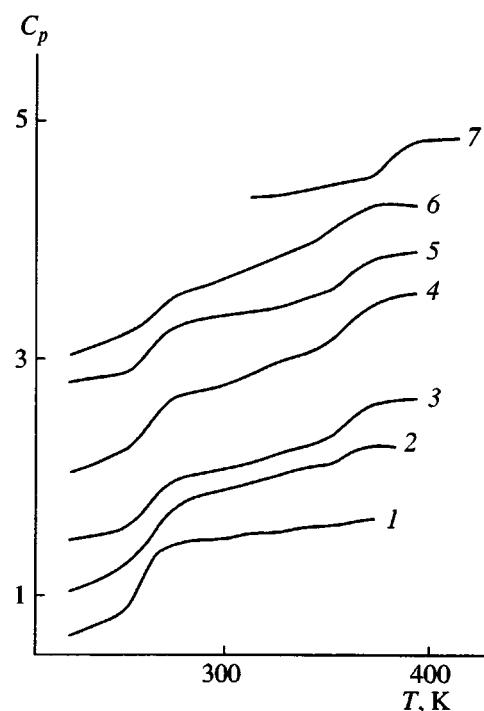


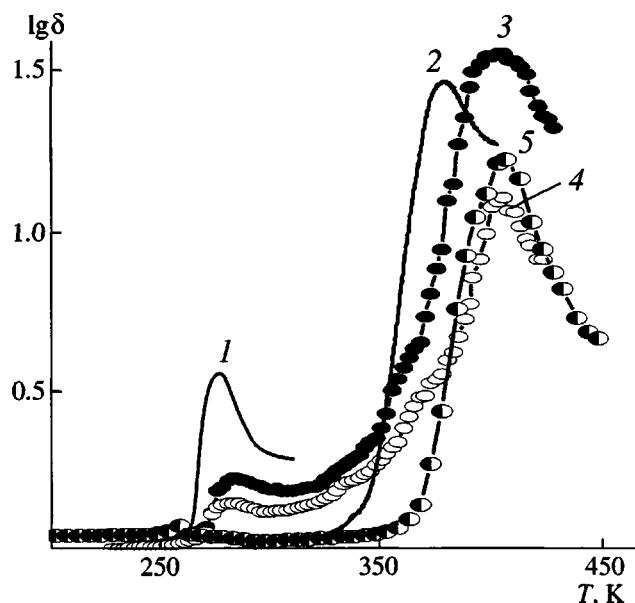
Рис. 7. Температурная зависимость удельной теплоемкости чистого ПУ (1), смесей ПУ:ПММА = 80:20 (2), 70:30 (3), 60:40 (4), 50:50 (5), 40:60 (6) и чистого ПММА (7).

чала фазового разделения соответствует минимальным долям полимера 1, 2 соответственно в фазах 2 и 1. Наличие корреляций составов фаз с параметрами фазового разделения, определенными из эксперимента, дает возможность предположить, что окончательная структура материала закладывается на ранних стадиях реакций и фазового разделения.

Как правило, двухфазные смеси являются термодинамически неравновесными вследствие незавершенности в них процессов фазового разделения.

Таблица 2. Термофизические характеристики смесей ПУ-ПММА

Исходный состав смесей ПУ : ПММА	$T_g$ обогащенной ПУ фазы, К	$T_g$ обогащенной ПММА фазы, К	$\Delta C_p$ обогащенной ПУ фазы, Дж/г·К	$\Delta C_p$ обогащенной ПММА фазы, Дж/г·К	Доля ПММА в обогащенной ПУ фазе	Доля ПУ в обогащенной ПММА фазе	(1 - F)
100 : 0	253	—	0.7	—	—	—	—
80 : 20	267	360	0.5	0.21	0.15	0.13	0.29
70 : 30	263	363	0.45	0.30	0.11	0.11	0.3
60 : 40	259	366	0.35	0.33	0.07	0.09	0.37
50 : 50	261	360	0.30	0.30	0.09	0.13	0.40
40 : 60	263	358	0.25	0.28	0.11	0.14	0.42
0 : 100	—	383	—	0.3	—	—	—



**Рис. 8.** Температурная зависимость механических потерь ПУ (1), ПММА (2) и смесей на их основе с соотношением ПУ:ПММА = 70:30 (3), 60:40 (4) и 50:50 (5).

ления. Образующиеся фазы разделены переходной или межфазной областью. Представляло интерес оценить долю межфазной области и проследить, как она меняется при изменении кинетических параметров и параметров фазового разделения. Для ее оценки различными авторами [13, 14] предложен ряд уравнений, основанных на предположении об аддитивности скачков теплоемкости в частично совместимых системах. Однако попытка их использовать оказалась безуспешной. Поэтому для расчета межфазных областей мы воспользовались упрощенным приближением Фрида [15]

$$(1 - F) = (W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}) / (W_1 \Delta C_{p1}^0 + W_2 \Delta C_{p2}^0),$$

где  $(1 - F)$  – ширина межфазной области;  $W_1, W_2$  – общие массовые доли компонентов;  $\Delta C_{p1}, \Delta C_{p2}$  – скачки теплоемкости выделившихся фаз;  $\Delta C_{p1}^0, \Delta C_{p2}^0$  – скачки теплоемкости чистых полимеров. Если величина  $(1 - F) = 0$ , межфазная область отсутствует, если  $(1 - F) = 1$  – все полимеры находятся в межфазной области.

Оцененные таким образом значения ширины межфазной области являются величинами относительными. Рассчитанные доли межфазных об-

ластей приведены в табл. 2. Видно, что изменение величины  $(1 - F)$  увеличивается с ростом ПММА в смесях. Для объяснения полученных результатов мы привлекли данные по кинетическим исследованиям одновременного образования ПУ и ПММА и фазового разделения, проходящего в ходе реакции. Из табл. 1 следует, что наблюдаемое снижение скорости полимеризации MMA и скорости уретанообразования при больших количествах MMA в смеси, казалось бы, должно способствовать большему разделению системы, поскольку такая система будет находиться ближе к состоянию равновесия, чем смесь, полученная при больших скоростях обеих реакций. Однако, как следует из той же таблицы, степень превращения компонентов (ПУ и ПММА), при которой начинается фазовое разделение, падает с ростом содержания MMA. А чем больше степень превращения в момент фазового разделения, тем дольше система находится в гомогенном состоянии, взаимопроникновение образующихся полимеров друг в друга больше, и, следовательно, будет выше и доля межфазной области. Полученные результаты свидетельствуют о том, что величина межфазной области определяется как кинетикой одновременного образования ПУ и ПММА, так процессами, проходящими в ходе реакций фазового разделения.

#### Вязкоупругие свойства смесей ПУ–ПММА

Релаксационное поведение гетерогенных смесей двух несовместимых полимеров зависит от морфологии смеси, от степени молекулярной совместимости или взаимопроникновения фаз, от размера фаз, а также от молекулярных релаксационных процессов в каждом из компонентов смеси [16, 17].

При сопоставлении результатов, полученных при исследовании смесей ПУ–ПММА методами ДМА и ДСК, следует учесть, что оба метода имеют принципиальные отличия, обусловленные использованием различных режимов измерений. Подробный анализ отличий обоих методов был проведен в работе [18].

На рис. 8 представлены температурные зависимости механических потерь ( $\lg \delta$ ) линейного ПУ (кривая 1), линейного ПММА (кривая 2) и смесей на их основе с соотношением компонентов ПУ:ПММА = 70:30 (кривая 3), 60:40 (кривая 4) и

**Таблица 3.** Параметры релаксационных переходов и степень сегрегации по данным ДМА для смесей ПУ–ПММА

Исходный состав ПУ : ПММА	$T_c$ , К	$\text{tg}\delta_{\max}$	$T_c$ , К	$\text{tg}\delta_{\max}$	Степень сегрегации $\alpha$
	обогащенная ПУ фаза	обогащенная ПММА фаза			
100 : 0	283	0.56	—	—	—
0 : 100	—	—	380	1.46	—
70 : 30	283	0.23	405	1.54	0.87
60 : 40	283	0.15	403	1.10	0.61
50 : 50	—	—	405	1.24	—

50:50 (кривая 5). В табл. 3 приведены их температуры стеклования и высота максимумов релаксационных переходов. Из этого рисунка следует, что изучаемые смеси на основе ПУ и ПММА представляют собой двухфазную полимерную систему, о чем свидетельствует наличие двух релаксационных максимумов на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  для смесей ПУ–ПММА с соотношением компонентов 70:30 и 60:40 (рис. 8, кривые 3, 4; табл. 3). Методом ДСК определено наличие двух температур стеклования для линейных смесей ПУ–ПММА в более широком диапазоне составов (табл. 2), что указывает на двухфазность смеси для всех исследуемых составов.

Изменение высоты максимума механических потерь для составляющих компонентов в смеси ПУ–ПММА и существенный температурный сдвиг релаксационного перехода для ПММА-составляющей свидетельствует об образовании в системе двух фаз различных составов, отличающихся по свойствам от индивидуальных компонентов. Как показано выше, одновременное формирование ПУ и ПММА *in situ* сопровождается микрофазовым разделением, обусловленным термодинамической несовместимостью компонентов, в результате чего происходит образование фаз, обогащенных одним из компонентов.

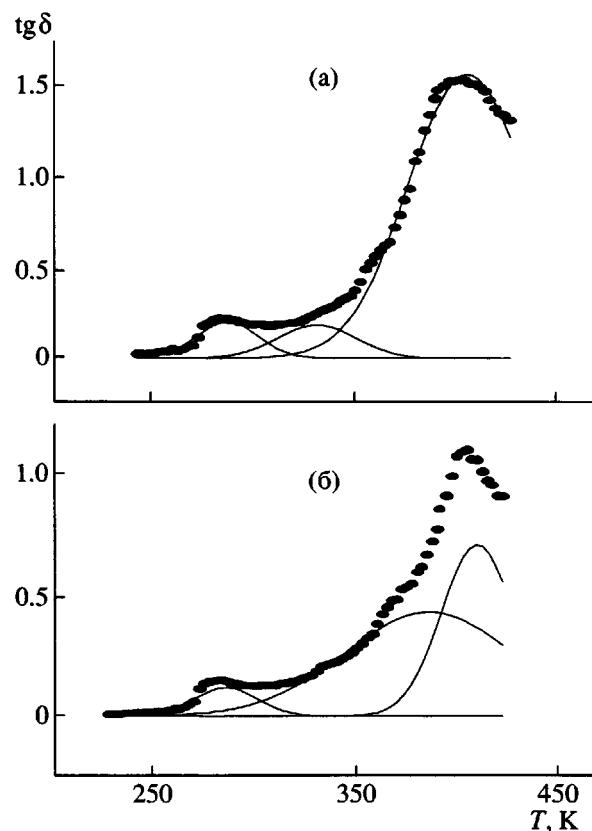
Из температурной зависимости механических потерь для смесей ПУ–ПММА (рис. 8, кривые 3–5) видно, что релаксационный переход, соответствующий фазе, обогащенной ПММА, значительно выше  $\text{tg}\delta_{\max}$ , соответствующего фазе, обогащенной ПУ, что указывает на образование полиметилметакрилатом непрерывной фазы, в то время как ПУ, по-видимому, представляет дисперсные включения в матрице ПММА. Это находится в соответствии с закономерностями кинетики образования ПУ и ПММА в смеси (скорость

полимеризации ММА превалирует над скоростью образования ПУ) (рис. 1).

В исследуемых смесях наблюдается также значительное уменьшение высоты релаксационного максимума, соответствующего обогащенной ПУ фазе (рис. 8, кривые 3, 4) по сравнению с высотой  $\text{tg}\delta_{\max}$  линейного ПУ (кривая 1), а для смеси ПУ:ПММА = 50:50 релаксационный переход, соответствующий фазе, обогащенной ПУ, вовсе не обнаруживается методом ДМА (кривая 5). При этом температура стеклования как для индивидуального линейного ПУ, так и для обогащенной ПУ фазы в смесях с соотношением компонентов 70:30 и 60:40 не изменяется и составляет 283 К (табл. 3). Существенное уменьшение высоты релаксационного максимума для фазы, обогащенной ПУ, при понижении содержания ПУ в смеси, по-видимому, может быть связано как с непосредственным снижением содержания ПУ-компоненты, так и с тем, что в результате формирования смеси часть ПУ-составляющей может оказаться в обогащенной ПММА фазе или межфазной области. Это коррелирует с расчетами составов фаз и долей межфазной области по данным ДСК (табл. 2).

Наблюдаемое повышение температуры стеклования фазы, обогащенной ПММА, в смесях ( $T_c = 403$ –405 К) относительно  $T_c$  индивидуального линейного ПММА ( $T_c = 380$  К) (рис. 8, кривые 2–5) может быть связано с ограничением сегментальной подвижности обогащенной ПММА фазы вследствие возникновения топологических зацеплений в результате образования межмолекулярных связей между макроцепями ПУ и ПММА при их формировании в смеси.

Для смесей ПУ–ПММА с соотношениями компонентов 70:30 и 60:40 в температурной области



**Рис. 9.** Температурная зависимость механических потерь для смесей ПУ:ПММА = 70:30 (а) и 60:40 (б). Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретическое разложение релаксационных кривых по распределению Гаусса.

между переходами стеклования двух фаз не наблюдается резкого снижения механических потерь между максимумами, характерного для двухфазных систем с четко выраженным фазовым разделением. К тому же вблизи высокотемпературного перехода (330–380 К) как для смеси с соотношением компонентов 70:30, так и для смеси состава 60:40 отмечается синхронное плавное повышение потерь, проявляющееся на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  в виде плеча (рис. 8, кривые 3, 4). Это может свидетельствовать о том, что в смесях ПУ–ПММА с соотношением компонентов 70:30 и 60:40 наряду с двумя фазами находится небольшое количество дополнительной метастабильной фазы или межфазная область между обогащенными ПУ и ПММА фазами.

Подтверждает это и теоретическое разложение экспериментальных релаксационных кривых с помощью распределения Гаусса. Как видно из

рис. 9, температурные зависимости механических потерь для смесей ПУ–ПММА составов 70:30 и 60:40 описываются суперпозицией трех кривых с максимумами. Такое представление релаксационной кривой наглядно демонстрирует, что между крайними максимумами, соответствующими фазам, обогащенным ПУ и ПММА, существует еще промежуточный максимум, что может свидетельствовать о наличии межфазной области. Для смеси состава 60:40 такой промежуточный максимум значительно выше и шире (рис. 9б), чем для смеси состава 70:30 (рис. 9а). Это, видимо, указывает на увеличение доли межфазной области в смеси с повышением содержания ПММА. Подобные выводы были сделаны в результате кинетических исследований и расчетов межфазных областей по данным ДСК (табл. 2).

В то же время при увеличении содержания ПММА с 30 до 40 мас.% промежуточный максимум существенно смещается в сторону более высоких температур (рис. 9), т.е. приближается к максимуму, соответствующему обогащенной ПММА фазе. Для смеси с соотношением компонентов 50:50 на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  наблюдается низкий уровень потерь вплоть до релаксационного перехода, соответствующего обогащенной ПММА фазе (рис. 8, кривая 5), поэтому теоретическое разложение экспериментальной кривой в данном случае не проводилось. Возможно, что в данной смеси в межфазной области существует значительное количество ПММА, и поэтому температурные области механических потерь, соответствующие межфазной области и релаксационному переходу обогащенной ПММА фазы, перекрываются.

Расчет степени сегрегации  $\alpha$ , определяющей относительный уровень гетерогенности для двухфазной полимерной системы [10], показал (табл. 3), что смесь ПУ–ПММА с соотношением компонентов 70:30 мас.% характеризуется высоким уровнем микрофазового разделения ( $\alpha = 0.87$ ). При уменьшении содержания ПУ-компоненты для ПУ:ПММА = 60:40 степень сегрегации значительно уменьшается ( $\alpha = 0.61$ ), т.е. совместимость компонентов в системе возрастает, что также может быть связано с увеличением межфазной области в смеси при повышении содержания ПММА.

Изучение релаксационного поведения свидетельствует о том, что вязкоупругие свойства смесей ПУ–ПММА, как и их теплофизические свойства, определяются кинетикой образования двух линейных полимеров и кинетикой процесса фазового разделения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кинетика образования обоих полимеров, сформированных одновременно, влияет на процессы фазового разделения, проходящего в ходе реакций. Наблюдаемые кинетические и термодинамические закономерности изучаемой смеси являются общими для ряда смесей линейных несовместимых полимеров, сформированных *in situ* [19]. Отличия в поведении изучаемых систем от ранее описанных могут быть обусловлены различиями в реакционной способности исходных компонентов, определяемой их химической природой, что ведет к различиям в скоростях химических реакций и микрофазового разделения. При этом общий характер исследуемых закономерностей сохраняется и не зависит от природы по крайней мере ПУ-компоненты. Из полученных данных также следует, что кинетика химических реакций образования ПУ и ПММА и кинетика фазового разделения являются определяющими в теплофизическому и вязкоупругом поведении рассматриваемых систем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленский А.Н., Прут Е.В. // Успехи химии. 1977. Т. 66. № 10. С. 972.
2. Lipatov Yu. S. Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: Ukrainian State Chem. Techn. Univ., 2001.
3. Lipatov Y., Nesterov A. Thermodynamics of Polymer Blends. Lancaster; Basel: Technomic Publ. Co., 1997.
4. Kim S.C., Klempner D., Frisch K.C., Frisch H.L. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1187.
5. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
6. Van Aarston J.J. // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. № 7. P. 919.
7. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258 .
8. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 93.
9. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
10. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 910.
11. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
12. Fox T.G. // Bull. Am. Phys. Soc. 1956. V. 1. № 2. P. 123.
13. Hourston D.J., Song M., Hammiche A., Pollock H.M., Reading M. // Polymer. 1997. V. 38. № 1. P. 1.
14. Beckman E.J., Karasz F.E., Porter R.S., MacKnight W.J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 1193.
15. Fried J.R. Dr. Thesis. Univ. of Massachusetts, 1973.
16. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
17. Nielsen L.E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
18. Алексеева Т.Т., Грищук С.И., Липатов Ю.С., Бабкина Н.В., Яровая Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1237.
19. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Int. 2002. V. 51. № 9. P. 772.

#### Specific Features of In Situ Formation of Blends of Two Linear Incompatible Polymers (Kinetics, Phase Separation, Thermophysical and Viscoelastic Properties)

L. F. Kosyanchuk, Yu. S. Lipatov, N. V. Yarovaya, N. V. Babkina,  
A. E. Nesterov, and O. I. Antonenko

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

**Abstract**—The kinetics of *in situ* formation of PMMA and PU based on oligo(propylene glycol), toluylene diisocyanate, and butanediol and phase separation processes during the reaction were studied. Thermophysical and viscoelastic properties of the blends of these polymers were investigated by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. The kinetics of the formation of both polymers was found to affect the processes of phase separation. It was shown that the kinetic and thermodynamic characteristics determine the thermophysical and viscoelastic properties of the systems examined.