

УДК 541(64+127):539.199

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК (ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИСТИРОЛ) В ПРИСУТСТВИИ СОВМЕЩАЮЩИХ ДОБАВОК

© 2005 г. Т. Т. Алексеева, С. И. Грищук, Ю. С. Липатов

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

Поступила в редакцию 03.03.2004 г.
Принята в печать 27.09.2004 г.

Изучена кинетика одновременного образования составляющих полувзаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого ПУ и линейного ПС в присутствии совмещающих добавок (монометакрилата этиленгликоля, олигоуретандиметакрилата, олигобутадиендиолового каучука, олеиновой кислоты) при изменении концентрации инициатора, катализатора, добавки, соотношения компонентов. Показано, что кинетика образования ПУ- и ПС-составляющих сеток зависит от химической природы совмещающих добавок, способных по-разному взаимодействовать с компонентами составляющих сеток, изменять кинетику их образования и микрофазовое разделение в системе. Установлено, что 1.8–10 мас. % монометакрилата этиленгликоля и 20.0 мас. % олигоуретандиметакрилата предотвращают микрофазовое разделение системы.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия проблема повышения совместимости полимеров путем введения в бинарную смесь добавок блок-, привитых сополимеров и компатибилизаторов интенсивно разрабатывается во всем мире [1–5]. Исходя из литературных данных, можно дать два определения термина “компактибилизация”.

Первое определение можно сформулировать как процесс усиления межфазной границы в несовместимых полимерных смесях, физическая сущность которого заключается в увеличении взаимодействия между двумя фазами за счет введения добавок типа диблок-сополимеров. При этом симметричные блоки сополимера будут локализоваться на межфазной границе и физически взаимодействовать одновременно с двумя фазами через функциональные группы последних. Компактибилизатор может уменьшать межфазное напряжение между двумя гомополимерами, и в результате уменьшается средний размер дисперсной фазы. Такие компактибилизаторы не изменяют термодинамической стабильности системы, но влияют на морфологию, способствуя более тонкому диспер-

гированию компонентов в процессе смешения, при этом также улучшаются физико-механические свойства смесей [6]. Следовательно, увеличение адгезии между фазами является компактибилизацией без изменения термодинамического взаимодействия между компонентами.

Второе определение основывается на термодинамических принципах и означает увеличение взаимной совместимости двух полимерных компонентов смеси, при этом компактибилизатор должен быть распределен во всем объеме системы [7]. С термодинамической точки зрения совместимость полимеров означает, что свободная энергия ΔG_m или термодинамический параметр взаимодействия χ – величины отрицательные. Для тройной смеси [8]

$$\chi = \chi_{12}\Phi_1\Phi_2 + \chi_{13}\Phi_1\Phi_3 + \chi_{23}\Phi_2\Phi_3,$$

где χ – термодинамический параметр взаимодействия системы, Φ_i – объемные доли компонентов, χ_{ij} – бинарный параметр взаимодействия.

Одним из наиболее распространенных типов полимерных смесей являются взаимопроникающие полимерные сетки (**ВПС**). Эти системы, как правило, образуются в условиях неравновесного микрофазового разделения вследствие термоди-

E-mail: todos@ukrpack.net (Алексеева Татьяна Трофимовна).

намической несовместимости составляющих сеток. Для них характерно существование двух релаксационных максимумов, соответствующих составляющим фазам. Улучшение совместимости двух образующихся сеток может быть достигнуто за счет образования привитых ВПС [9–14], введения компатибилизаторов [15–17], регулирования кинетики образования ВПС (соотношения скоростей образования составляющих сеток) [18–20], последовательности отверждения сеток [18, 21, 22] и за счет специфического взаимодействия между противоположно заряженными группами или образования межмолекулярных водородных связей [16, 23–26]. Реакции прививки реализуются путем введения в реакционную смесь гетерофункциональных мономеров или олигомеров, способных взаимодействовать с двумя сетками в процессе их образования, или компатибилизирующих агентов такого же типа, которые должны быть распределены во всей реакционной среде. Следовательно, в этом случае нельзя говорить об усилении межфазной границы, так как реакция образования привитых ВПС происходит до фазового разделения системы. Другой путь компатибилизации ВПС может основываться на принципах, которые развиты для полимерных смесей [7].

Кинетика образования составляющих сеток ВПС, их совместимость значительно влияют на вязкоупругие свойства, морфологию и фазовую протяженность ВПС [27–29]. В работах [18–20, 30–32] показано, что варьированием кинетики формирования составляющих ВПС достигается образование совместимых ВПС. Так, методом динамической механической спектроскопии изучено фазовое поведение полимерной системы, полученной при ступенчатой полимеризации (при $T = 60$ и 95°C) с использованием двух различных инициаторов и при одновременной полимеризации двух мономеров при одной температуре $T = 95^\circ\text{C}$ только с высокотемпературным инициатором [18]. Обнаружено, что в первом случае образуются совместимые ВПС (один широкий пик $\text{tg } \delta$), в которых заторможено фазовое разделение из-за способа синтеза. Для второго случая наблюдается один узкий пик с T_c , которая расположена между двумя T_c гомополимеров. Авторы предполагают, что во втором случае произошла межфазная прививка, что могло случиться из-за передачи аллилового растущего радикала к уже образованному ПММА.

Кинетику формирования одновременных полу-ВПС на основе полидиметилсилоксануретана и ПММА изучали методом ДСК при варьировании кинетических параметров [19]. Установлено изменение характера фазовой морфологии ВПС с изменением скорости образования сеток и их плотности сшивок. Экспериментальные данные позволили авторам сделать вывод о том, что при одном и том же составе компонентов могут быть получены совместимые и несовместимые полу-ВПС за счет варьирования скорости формирования составляющих сеток.

Изучая кинетику образования ВПС (ПУ–ПС) и кинетику фазового разделения, авторы пришли к выводу, что если реакционная среда разделяется до начала гелеобразования ПУ, то образующиеся полу-ВПС – мутные; если разделение наступает после гелеобразования, то образуются прозрачные ВПС, т.е. используя определенные кинетические параметры, можно получить материалы с широким диапазоном свойств [20, 30]. В работах [31, 32] на примере ВПС на основе ПУ и ненасыщенного полиэфира, синтезированной методом реакционного инжекционного формования (РИФ-процесс), показано, что подбором соотношения компонентов, скорости реакций можно получить совместимые полимерные системы, о чем свидетельствуют результаты динамического механического анализа.

Кинетические исследования образования в РИФ-процессе одновременных и последовательных ВПС на основе сшитого ПММА и ПУ или сополимера ПУ–изоцианурат [33], показали, что варьированием соотношения компонентов ПММА–ПУ и последовательности реакций можно изменять степень взаимопроникновения двух компонентов до образования прозрачных ВПС с малыми размерами доменов.

В работах [16, 17, 34] проведенные исследования влияния потенциальных компатибилизаторов на вязкоупругие свойства и кинетику формирования полу-ВПС на основе ПУ и полибутилметакрилата (ПБМА) позволили установить два типа компатибилизирующего действия. В одном случае введенная в исходную двухфазную систему добавка изменяет кинетику образования ПУ- и ПБМА-составляющих, предотвращает микрофазовое разделение и приводит к получению тройной совместимой ВПС. При этом вязкоупругие

свойства изменяются таким образом, что вместо двух релаксационных максимумов механических потерь, характерных для фазоразделенной смеси, проявляется один.

В другом случае компатибилизатор вызывает повышение скорости формирования обеих составляющих ВПС, ускоряя микрофазовое разделение, которое начинается при низких конверсиях каждого из компонентов. При этом наблюдается один широкий релаксационный максимум потерь, который является результатом изменения морфологии системы и получения ВПС типа "матрица–включения" с малыми размерами микродоменов одного из компонентов.

Анализ литературных данных показывает, что проблема компатибилизации в ВПС мало изучена. Исходя из изложенного выше, следует, что прежде, чем исследовать влияние совмещающей добавки на вязкоупругие и теплофизические свойства, морфологию ВПС, представляется важным определить кинетику реакций образования составляющих ВПС (ПУ–ПС) при варьировании кинетических условий в присутствии различных добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ на основе макрдиизоцианата (**МДИ**), содержащего 2,4- и 2,6-толуилидендиизоцианаты в соотношении 80 : 20 мас. %, полиоксипропиленгликоля (**ПОПГ**) с $M = 1000$ и триметилолпропана (**ТМП**) в присутствии стирола при 60°C . Концентрацию катализатора для реакции образования ПУ (дибутилоловодилаурат) варьировали от 0 до 0.7×10^{-5} моль/л. Концентрацию ДАК – инициатора радикальной полимеризации стирола изменяли от 1.0 до 5.0×10^{-2} моль/л. В качестве совмещающих добавок были выбраны монометакрилат этиленгликоля (**МЭГ**), содержащий две функциональные группы (гидроксильную и метакрилатную), которые могут взаимодействовать с компонентами обеих фаз; олигоуретандиметакрилат (**ОУДМ**), который может являться сшивателем для ПС, содержащий две двойные связи по концам макромолекулы и уретановый блок с $M = 1.4 \times 10^3$; олеиновая кислота (**ОК**), содержащая две функциональные группы (группа **COOH** и двойная связь), которые могут взаимодействовать с компонентами обеих

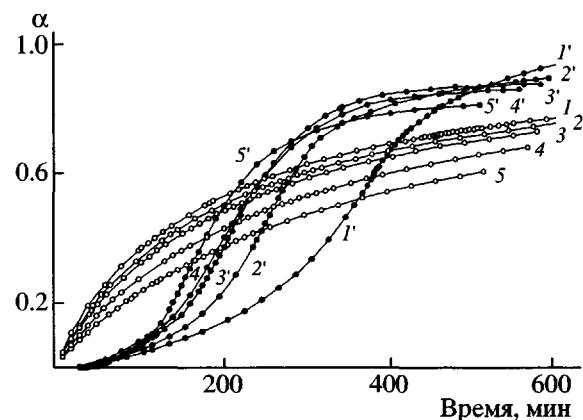


Рис. 1. Кинетические кривые образования ПУ (1–5) и ПС (1'–5') в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, [кат] = 0.3×10^{-5} моль/л и концентрации совмещающей добавки МЭГ 0 (1, 1'), 1.8 (2, 2'), 3.5 (3, 3'), 5.0 (4, 4') и 10.0 мас. % (5, 5').

фаз, и являющаяся ПАВ; олигобутадиендиоловый каучук (**ОБДК**) с $M = 2.3 \times 10^3$, содержащий концевые **OH**-группы и двойные связи по цепи макромолекулы, которые могут взаимодействовать с компонентами обеих фаз.

Соотношение ПУ : ПС в системах составляло 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 мас. %. Кинетику образования ПУ и ПС в присутствии совмещающих добавок изучали при 60°C на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А, используя метод, подробно описанный в работе [35]. Время начала микрофазового разделения $\tau_{\text{МФР}}$ в изученных системах в ходе реакции определяли методом светорассеяния по точкам помутнения на фотокалориметре ФПС-3, а также рассчитывали для них коэффициент скорости нарастания флуктуаций концентрации компонентов в системе $k_{\text{МФР}}$, который характеризует скорость микрофазового разделения (**МФР**) [36]. Состав полученных систем, кинетические параметры и параметры МФР приведены в табл. 1–3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение монометакрилата этиленгликоля

На рис. 1 представлены кинетические кривые образования ПУ- и ПС-составляющих полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % при концентрации МЭГ от 0 (исходная полу-ВПС) до 10 мас. %. Введение небольшого количества МЭГ в состав полу-ВПС приводит к понижению скорости образования ПУ-составляющей (табл. 1) и повыше-

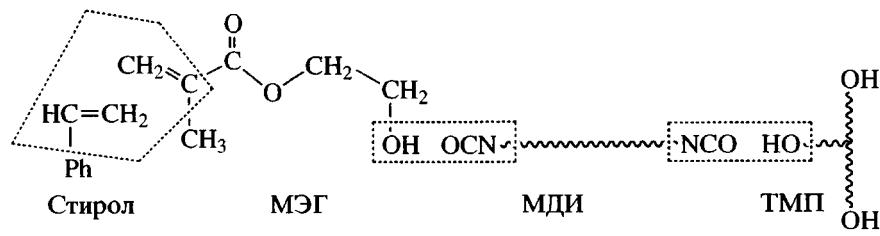
Таблица 1. Состав, кинетические параметры образования и параметры микрофазового разделения полу-ВПС на основе ПУ и ПС в присутствии МЭГ

| ПУ : ПС, мас. % | [I] × 10 ² , моль/л | [кат] × 10 ⁵ , моль/л | [МЭГ], мас. % | k × 10 ⁵ , кг/моль с | w _{max} × 10 ² , мин ⁻¹ | τ _{МФР} , мин | k _{МФР} × 10 ² , мин ⁻¹ | α | |
|--------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------|------------------------------------|---|---------------------------|---|------|-------|
| | | | | | | | | ПУ | ПС |
| 70 : 30 | 1.0 | — | — | 5.0 | 0.71 | 45.0 | 1.23 | 0.09 | 0.008 |
| | 1.0 | 0.3 | — | 10.2 | 1.08 | 18.0 | 1.84 | 0.10 | 0.003 |
| | 1.0 | 0.7 | — | 17.7 | 0.97 | 25.0 | 1.42 | 0.21 | 0.008 |
| | 2.0 | 0.3 | — | 8.7 | 0.94 | 22.0 | 1.88 | 0.12 | 0.015 |
| | 5.0 | 0.3 | — | 8.0 | 2.01 | 25.0 | 2.20 | 0.11 | 0.030 |
| | 1.0 | 0.3 | 1.8 | 9.3 | 1.07 | — | — | — | — |
| | 1.0 | 0.3 | 3.5 | 8.7 | 1.01 | — | — | — | — |
| | 1.0 | 0.3 | 5.0 | 7.1 | 0.88 | — | — | — | — |
| | 1.0 | 0.3 | 10.0 | 5.9 | 0.88 | — | — | — | — |
| | 5.0 | 0.3 | 5.0 | 6.0 | 1.72 | — | — | — | — |
| 50 : 50 | 1.0 | 0.7 | 5.0 | 12.7 | 0.85 | — | — | — | — |
| | 1.0 | 0.3 | — | 8.7 | 0.83 | 35.0 | 1.62 | 0.13 | 0.004 |
| | 1.0 | 0.3 | 5.0 | 5.7 | 0.97 | — | — | — | — |
| 30 : 70 | 1.0 | 0.3 | — | 7.2 | 0.37 | 50.0 | 1.43 | 0.08 | 0.004 |
| | 1.0 | 0.3 | 5.0 | 3.9 | 0.58 | — | — | — | — |

Примечание. Здесь, в табл. 2 и 3 k – константа скорости уретанообразования; α – степень превращения изоцианатных групп и стирола в момент микрофазового разделения.

нию начальной скорости полимеризации стирола в составе полу-ВПС (до начала автоускорения). Та же тенденция сохраняется и при увеличении концентрации МЭГ (рис. 1, кривая 5'). При этом характер кинетических кривых при низких и высоких концентрациях компатибилизатора несколько отличается. При более высоких концентрациях МЭГ (кривые 4', 5') автоускорение завершается при более низких степенях превращения, что может быть объяснено наличием большего числа прививок между ПУ- и ПС-составляющими (за счет большего количества МЭГ), которые уменьшают подвижность молекул, в результате чего проявление клеточного эффекта наблюдается при меньших степенях превращения. Одновременно с увеличением концентрации МЭГ от 0 до 10 мас. % уменьшаются время начала автоускорения τ_a и степень превращения α_a, при которой начинается автоускорение (рис. 1), что, вероятно, связано с более быстрым нарастанием вязкости системы за счет тех же прививок посредством МЭГ.

Для понимания влияния МЭГ на кинетику формирования полу-ВПС была исследована кинетика образования исходных ПУ и ПС с 5 мас. % МЭГ. Введение МЭГ в исходный ПУ уменьшает скорость его образования. Возможно, это связано с тем, что одна из групп NCO молекулы макродиизоцианата взаимодействует с OH-группой МЭГ, и дальнейшая реакция с ТМП идет только в одном направлении (по одной из групп NCO); это отражается на процессе образования ПУ-сетки, тогда как в случае чистого ПУ реакция проходит в обоих направлениях. Введение МЭГ в исходный ПС незначительно увеличивает скорость полимеризации стирола относительно чистого ПС (константы сополимеризации стирола и МЭГ соответственно r₁ ~ 0.4, r₂ ~ 0.5 [37]), при этом значение приведенной скорости полимеризации w_{max} = v/[M] также несколько повышается, что связано с взаимодействием макромолекул ПС с МЭГ. Схему образования привитых ВПС можно представить следующим образом:



Как было показано [38], привитые полимерные системы могут быть получены в результате межцепного взаимодействия. При этом прививка осуществляется как путем непосредственного взаимодействия функциональных групп макромолекул (если в одном из полимерных компонентов функциональная группа находится на конце цепи, а во втором – в боковой группе), так и с помощью сшивающих низкомолекулярных бифункциональных реагентов (привитых агентов), каким и является используемый нами МЭГ.

Введение привитого агента, как известно, приводит к уменьшению фазового разделения и образования фаз с малыми размерами доменов. В данном исследовании представляло интерес изучить влияние привитого агента на кинетику образования составляющих ВПС, который вызывает изменение начала микрофазового разделения, что впоследствии отражается на микрофазовой структуре ВПС.

На рис. 2 представлены кинетические кривые образования ПУ- и ПС-составляющих для полу-ВПС, содержащих 5 мас. % МЭГ, при различных соотношениях компонентов ПУ : ПС (кривые

$I, I'; 3, 3'; 5, 5'$) и для аналогичных исходных полу-ВПС (кривые $2, 2'; 4, 4'; 6, 6'$). При повышении содержания ПУ в полу-ВПС обоих типов возрастает как скорость уретанообразования (табл. 1), так и начальная скорость полимеризации стирола, что, вероятно, обусловлено повышением вязкости систем за счет ПУ-составляющей [39]. Рассчитанные максимальные приведенные скорости w_{\max} образования ПС в исходных полу-ВПС изменяются в следующем ряду составов: $30 : 70 < 50 : 50 < 70 : 30$; это вызвано ростом вязкости реакционной системы (рис. 3, кривые $1-3$; табл. 1). При введении МЭГ нарушается линейная зависимость w_{\max} от содержания ПУ-компонента, при этом ее значение увеличивается в ряду $30 : 70 - 70 : 30 - 50 : 50$. Это связано с тем, что вязкость систем при разном содержании компонентов резко отличается, что сказывается на реакционной способности самого МЭГ и реакционной смеси в целом.

Исследование кинетики формирования полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % при варьировании концентрации инициатора и катализатора показало, что в присутствии 5 мас. % МЭГ сохраняется тенденция уменьшения скоп-

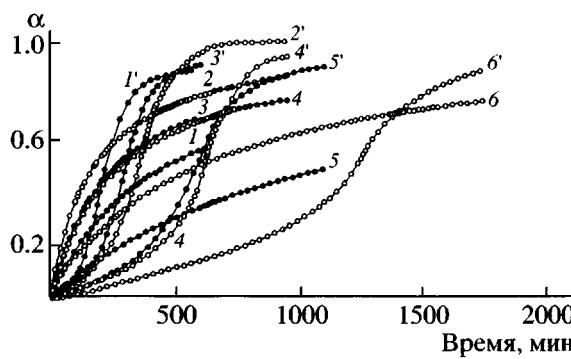


Рис. 2. Кинетические кривые образования ПУ ($1-6$) и ПС ($1'-6'$) исходных полу-ВПС ($2, 2', 4, 4', 6, 6'$) и аналогичных систем с 5 мас. % МЭГ ($1, 1', 3, 3', 5, 5'$) при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, $[кат] = 0.3 \times 10^{-5}$ моль/л и ПУ : ПС = 70 : 30 ($1, 1', 2, 2'$), 50 : 50 ($3, 3', 4, 4'$) и 30 : 70 мас. % ($5, 5', 6, 6'$).

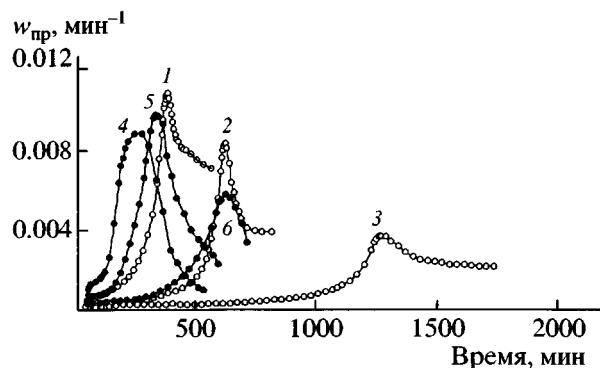


Рис. 3. Зависимость w_{pp} полимеризации стирола от времени в исходных полу-ВПС ($1-3$) и аналогичных системах с 5 мас. % МЭГ ($4-6$) при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, $[кат] = 0.3 \times 10^{-5}$ моль/л и ПУ : ПС = 70 : 30 ($1, 4$), 50 : 50 ($2, 5$) и 30 : 70 мас. % ($3, 6$).

ности уретанообразования и увеличения скорости полимеризации стирола до автоускорения; при этом наблюдается уменьшение w_{\max} относительно исходной полимерной системы (табл. 1).

В табл. 1 представлены также данные, характеризующие МФР, протекающее в ходе образования полу-ВПС и ВПС. Экспериментальные результаты показывают, что в зависимости от соотношения скоростей реакций образования ПУ- и ПС-составляющих в исходных полу-ВПС наблюдается различное время начала микрофазового разделения при разных степенях превращения компонентов. Скорость этого процесса (критерием является параметр k_{MFR} – коэффициент скорости нарастания флюктуаций концентрации компонентов в системе) также зависит от скоростей образования ПУ- и ПС-составляющих. Примечательным является тот факт, что введение МЭГ в реакционную систему изменяет скорость формирования ВПС при всех кинетических условиях, в результате чего не происходит микрофазового разделения на протяжении всего времени проведения эксперимента (по результатам светорассеяния) (табл. 1). Образующиеся пленки являются прозрачными, что, вероятно, свидетельствует о получении гомогенной однофазной системы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение совмещающей добавки (МЭГ), которая благодаря своей химической природе способна химически взаимодействовать с компонентами составляющих сеток ВПС, значительно изменяет кинетику их формирования. Установлено, что при варьировании концентрации инициатора, катализатора, содержания МЭГ и соотношения компонентов (ПУ : ПС) в присутствии МЭГ скорость уретанообразования уменьшается, а скорость образования ПС-составляющей до начала автоускорения увеличивается, при этом время начала автоускорения, а также значения α_a , w_{\max} , τ_w уменьшаются относительно исходной полу-ВПС.

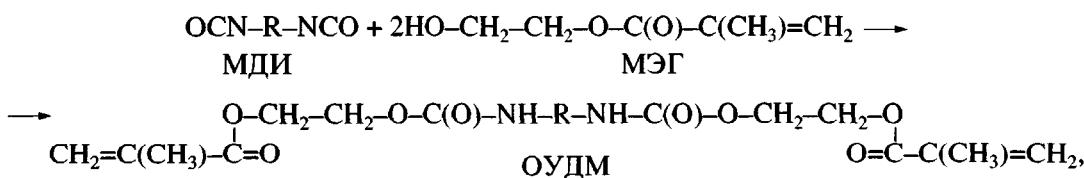
Показано, что при синтезе полу-ВПС в присутствии МЭГ в процессе реакции не происходит микрофазового разделения на протяжении всего времени эксперимента, что указывает на формирование системы с высоким уровнем совместимости компонентов.

Такое поведение совмещающей добавки связано с химическим взаимодействием МЭГ с компонентами ВПС; это ведет к изменению скорости образования составляющих полу- и полных ВПС. Введение даже небольшого количества МЭГ (1.76 мас. %) способствует получению привитых ВПС, которые улучшают совместимость компонентов.

Введение олигоуретандиметакрилата

В работах [16, 17] показано, что при добавлении 10 мас. % ОУДМ в полу-ВПС на основе ПУ-ПБМА изменяется кинетика образования составляющих ВПС. При этом уменьшается скорость уретанообразования и увеличивается скорость полимеризации бутилметакрилата относительно исходной ВПС. Изменение кинетики формирования ВПС в присутствии ОУДМ связано с химической природой последней. ОУДМ содержит уретановый блок ($M = 1400$) и две концевые метакрилатные группы, которые позволяют химически взаимодействовать с ПБМА-фазой, а с ПУ-фазой за счет межмолекулярного взаимодействия уретанового блока ОУДМ. Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего изучения влияния данной добавки на ВПС состава ПУ-ПС.

ОУДМ синтезировали из МДИ на основе ПОПГ с $M = 1000$, толуилендиизоцианата (ТДИ) и МЭГ в соотношении 1 : 2 (схема) при 40°C с катализатором – дибутилоловодилауратом (0.01 мас. %) до полного исчерпания изоцианатных групп. Процесс контролировали обратным титрованием NCO-групп по методу Stagg [40] и ИК-спектроскопически. Полученный продукт представляет собой прозрачную вязкую массу, растворимую в бутилацетате.



где R = -C₆H₃(CH₃)-NH-C(O)O+-CH₂-CH(CH₃)-O-],_nO(O)C-NH-C₆H₃(CH₃)-.

Таблица 2. Состав, кинетические параметры образования и параметры микрофазового разделения полу-ВПС на основе ПУ и ПС в присутствии ОУДМ

| ПУ : ПС, мас. % | $[I] \times 10^2$, моль/л | [кат] $\times 10^5$, моль/л | [ОУДМ], мас. % | $k \times 10^5$, кг/моль с | $w_{\max} \times 10^2$, мин $^{-1}$ | $\tau_{\text{МФР}}$, мин | $k_{\text{МФР}} \times 10^2$, мин $^{-1}$ | α | |
|-----------------|----------------------------|------------------------------|----------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|----------|-------|
| | | | | | | | | ПУ | ПС |
| 100 : 0 | — | 0.3 | — | 12.5 | — | — | — | — | — |
| | — | 0.3 | 5.0 | 13.6 | — | — | — | — | — |
| | — | 0.3 | 20.0 | 16.0 | — | — | — | — | — |
| 0 : 100 | 5.0 | — | — | — | 2.96 | — | — | — | — |
| | 5.0 | — | 20.0 | — | 2.02 | — | — | — | — |
| 70 : 30 | 1.0 | 0.3 | — | 10.2 | 1.08 | 18.0 | 1.84 | 0.10 | 0.003 |
| | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10.9 | 1.06 | 23.0 | 1.70 | 0.13 | 0.001 |
| | 1.0 | 0.3 | 5.0 | 12.2 | 0.86 | 30.0 | 1.38 | 0.17 | 0.005 |
| | 1.0 | 0.3 | 10.0 | 13.3 | 0.75 | — | — | — | — |
| | 1.0 | 0.3 | 20.0 | 14.3 | 0.57 | — | — | — | — |
| | 1.0 | 0.3 | — | 8.7 | 0.83 | 35.0 | 1.62 | 0.13 | 0.004 |
| 50 : 50 | 1.0 | 0.3 | — | 12.2 | 0.91 | — | — | — | — |
| | 1.0 | 0.3 | 20.0 | — | — | — | — | — | — |
| 30 : 70 | 1.0 | 0.3 | — | 7.2 | 0.37 | 50.0 | 1.43 | 0.08 | 0.004 |
| | 1.0 | 0.3 | 20.0 | 15.2 | 0.73 | — | — | — | — |

Было изучено влияние ОУДМ на формирование ВПС при варьировании его концентрации от 2 до 20 мас. %. При этом введение небольшого количества ОУДМ (2–10 мас. %) можно классифицировать как введение добавки в ВПС, в то время как 20 мас. % ОУДМ, введенные в систему, могут быть классифицированы как переход от бинарной системы к тройной.

Предварительно было исследовано влияние ОУДМ на кинетику образования исходных компонентов – ПУ-сетки и линейного ПС. Экспериментальные данные показывают, что скорость уретанообразования и полимеризация стирола до начала автоускорения в присутствии 20 мас. % ОУДМ увеличивается относительно исходных компонентов (табл. 2).

Изучение влияния ОУДМ на составляющие ВПС показало, что введение добавки в полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % повышает скорость уретанообразования и образования ПС-составляющей до начала автоускорения, при этом время начала автоускорения τ_a , а также значения степени превращения стирола в момент автоускорения α_a и максимальной приведенной скорости w_{\max} уменьшаются относительно исходной полу-ВПС (рис. 4, табл. 2).

При увеличении концентрации ОУДМ от 2.0 до 20.0 мас. % наблюдается синхронное повышение скорости образования ПУ-составляющей и понижение максимальной приведенной скорости образования ПС-составляющей (табл. 2), при этом уменьшаются время τ_a и степень превращения стирола α_a , при которой начинается автоускорение (рис. 4, кривые 2'–6'). Увеличение количества ОУДМ приводит к смещению максимума приведен-

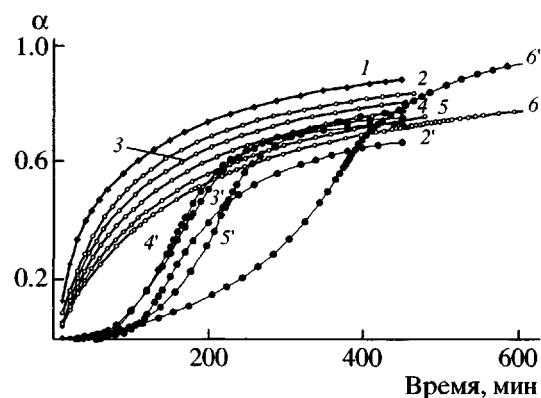


Рис. 4. Кинетические кривые образования исходного ПУ с 20 мас. % ОУДМ (1) и ПУ (2–6) и ПС (2'–6') полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, [кат] = 0.3×10^{-5} моль/л и [ОУДМ] = 20.0 мас. % (2, 2'), 10.0 (3, 3'), 5.0 (4, 4'), 2.0 (5, 5'), 0 (6, 6').

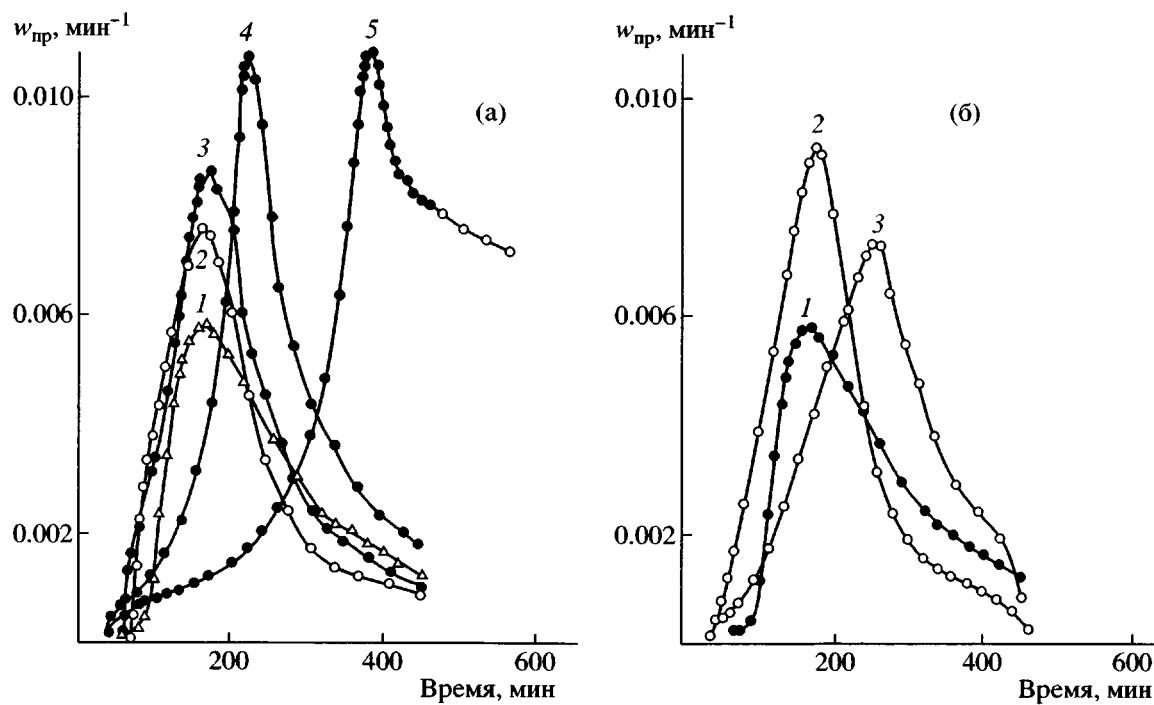


Рис. 5. Зависимость $w_{\text{пр}}$ полимеризации стирола от времени в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, $[\text{кат}] = 0.3 \times 10^{-5}$ моль/л и варьировании количества ОУДМ: а – 20.0 (1), 10.0 (2), 5.0 (3), 2.0 (4), 0 мас. % (5); б – в присутствии 20 мас. % ОУДМ при ПУ : ПС = 70 : 30 (1), 50 : 50 (2) и 30 : 70 мас. % (3).

ной скорости полимеризации стирола $w_{\text{пр}}$ в область низких значений времени (рис. 5а).

На рис. 6 представлены кинетические кривые образования ПУ- и ПС-составляющих для ВПС, содержащих 20 мас. % ОУДМ, при разном соотношении компонентов ПУ : ПС. При изменении соотношения компонентов в составе полу-ВПС при постоянных концентрациях инициатора и ка-

тализатора наблюдается нелинейная зависимость скорости уретанообразования от содержания ПУ-компонентта относительно исходных систем в ряду 30 : 70 > 70 : 30 > 50 : 50, а рассчитанные максимальные $w_{\text{пр}}$ образования ПС изменяются в ряду 50 : 50 > 30 : 70 > 70 : 30 (рис. 5б, табл. 2), в отличие от закономерностей, характерных для исходных полу-ВПС (табл. 2).

Следовательно, при введении ОУДМ в полу-ВПС кинетика формирования систем меняется. Как показано ранее [27, 28], одновременно протекающие реакции образования двух полимеров по различным механизмам (поликонденсация и радикальная полимеризация) настолько взаимосвязаны, что изменение кинетических параметров и введение совмещающих добавок отражается на параметрах микрофазового разделения.

Из табл. 2 видно, что введение небольшого количества ОУДМ (2.0 и 5.0 мас. %) вызывает микрофазовое разделение системы. При этом начало микрофазового разделения происходит позднее, уменьшается $k_{\text{МФР}}$, а степень превращения стирола и степень завершенности реакции уретанообразования в момент микрофазового разделения повышаются относительно исходной системы.

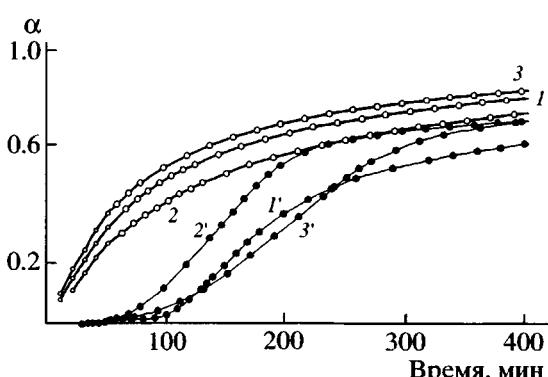


Рис. 6. Кинетические кривые образования ПУ (1–3) и ПС (1'–3') полу-ВПС с 20 мас. % ОУДМ при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, $[\text{кат}] = 0.3 \times 10^{-5}$ моль/л и ПУ : ПС = 70 : 30 (1, 1'), 50 : 50 (2, 2') и 30 : 70 мас. % (3, 3').

Увеличение количества ОУДМ (10 и 20 мас. %) приводит к тому, что начало микрофазового разделения не регистрируется. Вероятно, с повышением концентрации добавки увеличивается степень взаимодействия ОУДМ за счет водородных связей с ПУ-составляющей, а за счет метакрилатных групп ОУДМ частично сшивает ПС, а частично способствует образованию разветвленного ПС, улучшая совместимость компонентов ВПС.

Введение олигобутадиендиолового каучука и олеиновой кислоты

Представляло интерес изучить влияние следующих двух добавок – ОБДК и ОК ($C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH$) на кинетику формирования полу-ВПС. Поскольку ОБДК и ОК содержат функциональные группы, способные взаимодействовать с компонентами обеих фаз, их введение в реакционную систему должно изменять кинетику образования полу-ВПС, отражаясь на структуре конечной сетки.

На рис. 7 представлены кинетические кривые образования исходных ПУ, ПС (кривые 1, 2) и в присутствии 2 мас. % ОБДК и ОК (кривые 3–6). Видно, что при уретанообразовании введение 2 мас. % ОБДК и ОК снижает скорость реакции (табл. 3). Вероятно, это происходит за счет взаимодействия групп NCO макродиизоцианата с концевыми OH-группами каучука, реакционная способность которых ниже, чем OH-групп ТМП. Скорость образования ПУ изменяется в ряду ПУ > ПУ + ОБДК > ПУ + ОК (табл. 3).

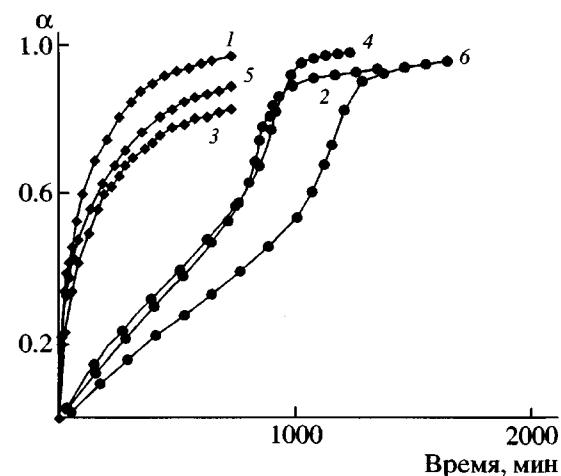


Рис. 7. Кинетические кривые образования исходных ПУ (1) и ПС (2) при $[кат] = 0.3 \times 10^{-5}$, $[I] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л и в присутствии 2 мас. % ОК (3, 4) и ОБДК (5, 6).

Исследуемые добавки влияют также на кинетику образования ПС (рис. 7, кривые 2, 4, 6). Максимальное значение приведенной скорости $w_{пр}$ образования ПС с добавками ОК выше, чем скорость образования как чистого ПС, так и с добавками ОБДК (рис. 8, табл. 3), при этом скорость образования ПС на начальной стадии (до автоускорения) уменьшается в ряду ПС > ПС + ОК > ПС + ОБДК. В этом же ряду изменяется и время достижения максимальной приведенной скорости τ_w . Вероятно, константа сополимеризации стирола выше, чем ОК или ОБДК, поэтому скорость полимеризации чистого стирола до автоускорения выше, чем с добавками. В дальнейшем параллельно с образованием ПС происходит

Таблица 3. Состав, кинетические параметры образования и параметры микрофазового разделения полу-ВПС в присутствии 2 мас. % ОБДК и ОК

| ПУ : ПС, мас. % | Добавка | $[кат] \times 10^5$, моль/л | $[I] \times 10^2$, моль/л | $k \times 10^5$, кг/моль с | $w_{max} \times 10^2$, мин ⁻¹ | τ_w , мин | $\tau_{МФР}$, мин | $k_{МФР} \times 10^2$, мин ⁻¹ | α | |
|-----------------|---------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---|----------------|--------------------|---|----------|-------|
| | | | | | | | | | ПУ | ПС |
| 100 : 0 | – | 0.3 | – | 12.5 | – | – | – | – | – | – |
| | ОК | 0.3 | – | 9.5 | – | – | – | – | – | – |
| | ОБДК | 0.3 | – | 10.8 | – | – | – | – | – | – |
| 0 : 100 | – | – | 5.0 | – | 1.61 | 895 | – | – | – | – |
| | ОК | – | 5.0 | – | 2.00 | 985 | – | – | – | – |
| | ОБДК | – | 5.0 | – | 1.03 | 1210 | – | – | – | – |
| 70 : 30 | – | 0.3 | 1.0 | 9.2 | 1.06 | 390 | 18.0 | 1.84 | 0.10 | 0.003 |
| | ОК | 0.3 | 1.0 | 5.5 | 1.10 | 545 | 55.0 | 1.34 | 0.19 | 0.014 |
| | ОБДК | 0.3 | 1.0 | 7.1 | 1.70 | 350 | 40.0 | 1.48 | 0.16 | 0.008 |

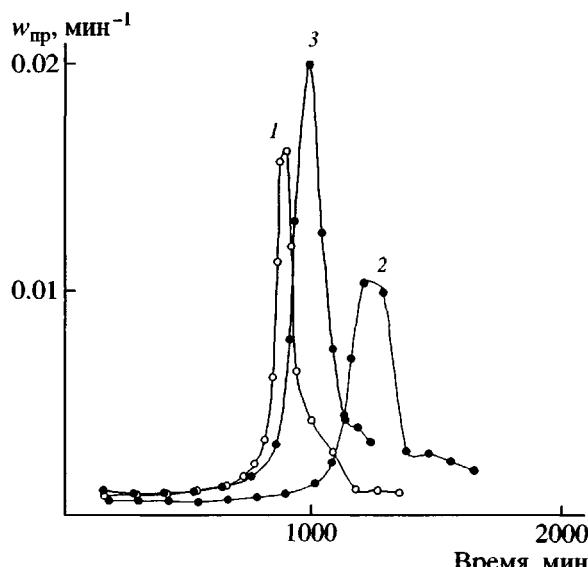


Рис. 8. Временная зависимость $w_{\text{пр}}$ полимеризации исходного стирола (1) при $[I] = 1 \times 10^{-2}$ и в присутствии 2 мас. % ОК (2) и ОБДК (3).

сополимеризация стирола с ОК, повышается вязкость реакционной системы, в результате чего понижается константа обрыва и повышается скорость роста цепей.

Прослежено влияние модифицированных добавок на кинетику образования составляющих полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. %. На рис. 9 представлены кинетические кривые образования ПУ- и ПС-составляющих ВПС в присутствии 2 мас. % ОБДК и ОК (кривые 2, 3 и 2', 3'). При введении ОБДК в полу-ВПС изменяется скорость образования ПУ- и ПС-составляющих, при этом уменьшается скорость уретанообразования (рис. 9, табл. 3), вероятно, за счет взаимодействия групп NCO макродиизоцианата с концевыми OH-группами каучука, реакционная способность которых ниже, чем OH-групп ТМП. Приведенная скорость $w_{\text{пр}}$ образования ПС-компонента при введении каучука возрастает относительно исходной системы ВПС (рис. 10, кривые 1, 3; табл. 3). Можно предположить, что молекулы каучука по двойным связям взаимодействуют со стиролом, образуя сополимер.

Введение ОК также влияет на реакции образования составляющих ВПС. Как видно из рис. 9 (кривые 2, 2') и табл. 3, скорость уретанообразования еще больше падает по сравнению с исходной ВПС, при этом наблюдается резкое понижение и скорости образования ПС-составляющей

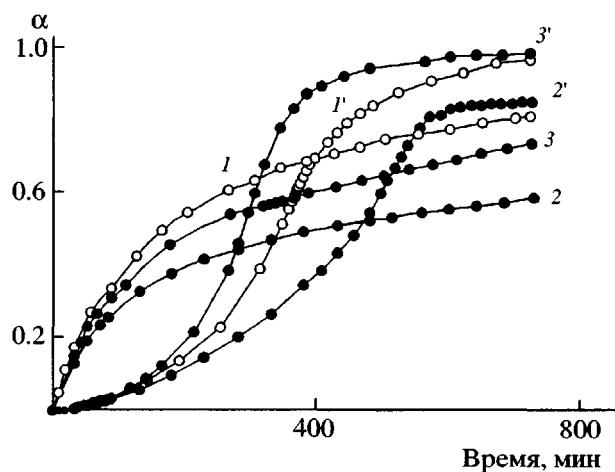


Рис. 9. Кинетические кривые образования ПУ (1-3) и ПС (1'-3') исходных полу-ВПС состава ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % (1, 1') при $[I] = 1 \times 10^{-2}$, $[\text{кат}] = 0.3 \times 10^{-5}$ моль/л и аналогичных систем с 2 мас. % ОК (2, 2') и ОБДК (3, 3').

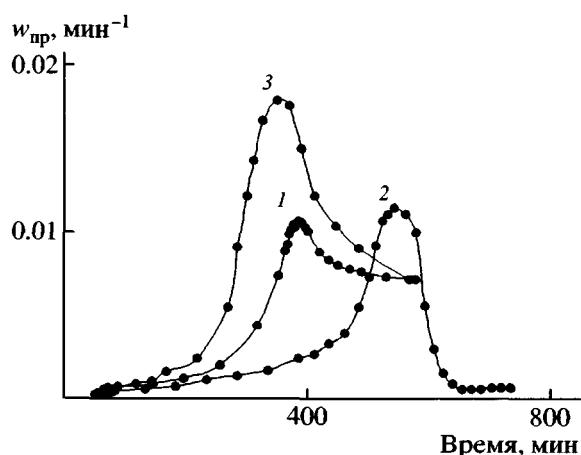


Рис. 10. Зависимость $w_{\text{пр}}$ полимеризации стирола от времени в исходной полу-ВПС (1) при $[I] = 1 \times 10^{-2}$ и аналогичных системах с 2 мас. % ОК (2) и ОБДК (3).

относительно, как исходной ВПС, так и в присутствии ОБДК (рис. 9, кривые 2, 3). По-видимому, такое поведение данной добавки можно объяснить тем, что функциональные группы ОК ($-\text{COOH}$) также взаимодействуют с группами NCO макродиизоцианата. Реакционная способность групп COOH значительно ниже реакционной способности групп OH в реакциях с изоцианатами [41], поэтому и тормозится скорость образования ПУ-компонента. В реакцию по двойной связи с ПС-составляющей ОК вступает, вероят-

но, будучи привитой к ПУ-сетке, что вызывает стерические затруднения при полимеризации стирола.

Скорость образования ПУ в составе ВПС изменяется в ряду ВПС > ВПС + ОБДК > ВПС + ОК (табл. 3). Таким образом, закономерность кинетики образования исходного ПУ и ПУ-составляющей в присутствии реакционноспособных добавок сохраняется. При этом скорость уретанообразования в исходных системах выше, чем в ВПС.

Максимальное значение $w_{\text{пр}}$ образования ПС-компоненты в ВПС уменьшается в ряду ВПС + + ОБДК > ВПС + ОК > ВПС (рис. 10, табл. 3), что отличается от закономерностей, характерных для исходного ПС. Такое поведение связано как с изменением кинетики образования составляющих ВПС, так и с микрофазовым разделением, что наблюдалось для систем ПУ–ПБМА [28].

Из табл. 3 видно, что введение 2 мас. % ОБДК и ОК в реакционную систему увеличивает время начала микрофазового разделения. При этом уменьшается величина $k_{\text{МФР}}$, а степень превращения стирола и степень завершенности реакции уретанообразования в момент микрофазового разделения повышается относительно исходной системы.

Таким образом, в присутствии ОБДК и ОК изменяется кинетика образования ВПС, что влияет на микрофазовую структуру последних. Однако в отличие от полу-ВПС с МЭГ и ОУДМ изученные системы оказываются двухкомпонентными с визуально наблюдаемым разделением микрофаз.

На основании проведенных исследований можно заключить, что кинетика образования ПУ- и ПС-составляющих ВПС зависит от химической природы совмещающих добавок, которые вводятся в реакционную систему. Изученные добавки способны по-разному взаимодействовать с компонентами составляющих сеток ВПС, изменять кинетику их образования и микрофазовое разделение системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hlavanta D., Horak Z., Hromadkova J. // *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 14. P. 1647.
2. Dong J.I., White J.L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 60. № 1. P. 1.
3. Kudva R.A., Keskkula H., Paul D.R. // *Polymer*. 2000. V. 41. № 1. P. 225.
4. Kim J.K., Kim S., Park C.E. // *Polymer*. 1997. V. 38. № 9. P. 2155.
5. Sonja Krause // *Pure and Appl. Chem.* 1986. V. 58. № 12. P. 1553.
6. Hermes H.E., Higgins J.S. // *Polym. Sci. Eng.* 1998. V. 38. № 3. P. 847.
7. Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T. *Polymer–Polymer Miscibility*. New York: Acad. Press, 1979.
8. Scott R.L. // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 268. № 1. P. 131.
9. Hsu T.J., Lee L.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. V. 36. № 5. P. 1157.
10. Chou Y.C., Lee L.J. // *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1991. V. 65. № 1. P. 57.
11. Chen C.H., Chen W.J., Chen M.H., Li Y.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 71. № 5. P. 1977.
12. Hua F.J., Hu C.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 18. P. 3568.
13. Wang G.Y., Zhu M.Q., Hu C.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 1. P. 136.
14. Hsieh K.H., Han J.L., Fu S.C. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 6. P. 2491.
15. Hourston D.J., Schafer F.U. // *IPNs Around the World. Science and Engineering* / Ed. by Kim S.C., Sperling L.H. New York: Wiley, 1997. P. 155.
16. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Babkina N.V. // *J. Polym. Mater.* 2001. V. 18. № 2. P. 201.
17. Alekseeva T.T., Lipatov Yu.S., Babkina N.V. // *Macromol. Symp.* 2001. V. 164. № 2. P. 91.
18. Derrough S.N., Rouf C., Widmaier J.M., Meyer G.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 48. № 3. P. 1183.
19. Zhou P., Xu Q., Frisch H.L. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 4. P. 938.
20. He X., Widmaier J.M., Meyer G.C. // *Polym. Int.* 1993. V. 32. № 3. P. 289.
21. Ramis X., Cadenato A., Morancho J.M., Salla J.M. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 23. P. 9469.
22. Sanchez M.S., Ferrer G.G., Cabanilles C.T. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 25. P. 10071.
23. Cassidy E.F., Xiao H.X., Frisch K.C., Frisch H.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1984. V. 22. № 8. P. 1851.

24. Cassidy E.F., Xiao H.X., Frisch K.C., Frisch H.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 2667.
25. Hsieh K.H., Chou L.M., Chiang Y.C. // Polym. J. 1989. V. 21. № 1. P. 1.
26. Han X., Chen B., Guo F. // IPNs Around the World. Science and Engineering / Ed. by Kim S.C., Sperling L.H. New York: Wiley, 1997. P. 241.
27. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 610.
28. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. // IPNs Around the World. Science and Engineering / Ed. by Kim S.C., Sperling L.H. New York: Wiley, 1997. P. 75.
29. Suthar B., Xiao H.X., Klempner D., Frisch K.C. // IPNs Around the World. Science and Engineering / Ed. by Kim S.C., Sperling L.H. New York: Wiley, 1997. P. 49.
30. He X., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polym. Int. 1993. V. 32. № 3. P. 295.
31. Kim J.H., Kim S.C. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 16. P. 1243.
32. Kim J.H., Kim S.C. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 16. P. 1252.
33. Stanford J.L., Ryan A.J., Yang Y. // Polym. Int. 2001. V. 50. № 7. P. 1035.
34. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // Polymer. 1999. V. 40. № 19. P. 7083.
35. Грицук С.И., Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 606.
36. Андреева В.М., Тагер А.А., Тюкова И.С., Голенкова Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2604.
37. Brandrup J., Immergut E.H. Polymer Handbook. New York: Wiley, 1989. P. 315.
38. Лачинов М.Б. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 200.
39. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Шумский В.Ф. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 590.
40. Stagg H.E. // Analyst. 1946. V. 71. № 849. P. 557.
41. Саундерс Дж. Х., Фриши К.К. Химия полиуретанов М.: Химия, 1968.

The Kinetics of Formation of Interpenetrating Polymer (Polyurethane–Polystyrene) Networks in the Presence of Compatibilizing Agents

T. T. Alekseeva, S. I. Grishchuk, 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 semi-interpenetrating polymer networks based on crosslinked PU and linear PS in the presence of compatibilizing additives (ethylene glycol monomethacrylate, oligourethane dimethacrylate, oligobutadinediol rubber, oleic acid) were studied. The formation kinetics of PU and PS network constituents was shown to depend on the chemical nature of the compatibilizers, which can interact in different manners with the components of the network constituents and can alter the kinetics of their formation and microphase separation in the system. It was found that 1.8–10 wt % ethylene glycol monomethacrylate and 20.0 wt % oligourethane dimethacrylate precluded microphase separation in the system.