

УДК 541.64:546.284-31

ВЛИЯНИЕ АЭРОСИЛА НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ IN SITU СМЕСИ ДВУХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2005 г. Ю. С. Липатов, Л. Ф. Косячук, О. И. Антоненко

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

Поступила в редакцию 17.06.2004 г.

Принята в печать 03.02.2005 г.

Изучена кинетика формирования *in situ* смеси линейных полиуретана и полиметилметакрилата при различном соотношении исходных компонентов и разном количестве аэросила. Показано, что введение наполнителя влияет на кинетику обеих реакций, и тем больше, чем больше содержание его в системе. Независимо от состава образующейся смеси аэросил ускоряет реакцию полимеризации метилметакрилата и замедляет образование полиуретана. Установленные изменения в кинетике формирования смеси связаны с резким возрастанием вязкости наполненных систем.

Известно, что введение наполнителя в реакционные системы, в которых протекают реакции образования взаимопроникающих сеток, существенно оказывается на процессе их формирования и свойствах материалов [1–6]. Однако до сих пор влияние наполнителей на кинетику формирования смесей линейных полимеров, получаемых при реакционном смешении, не изучали. Эти сведения наряду с исследованиями процессов микрофазового разделения могут позволить регулировать свойства таких наполненных систем. Нами начаты работы по изучению влияния аэросила на кинетику формирования *in situ* смеси линейных ПУ и ПММА для одного выбранного состава. Предварительно было установлено, что введение аэросила в реакционную смесь оказывается на скорости образования обоих полимеров (наблюдается ускорение полимеризации ММА и замедление уретанообразования), тормозит процессы микрофазового разделения [7], что в конечном счете определяет теплофизические свойства образующихся смесей [8]. Для полного понимания действия наполнителя необходимо провести такие исследования при разном составе исходной смеси и различном содержании наполнителя.

Настоящее сообщение посвящено изучению кинетических особенностей формирования *in situ* смеси линейных ПУ и ПММА при нескольких со-

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

отношениях исходных компонентов в присутствии разного количества аэросила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные реагенты осушали и очищали.

ММА отмывали от стабилизатора, осушали и перегоняли, $T_{\text{кип}} = 373 \text{ K}$, $n_D^{20} = 1.4141$. Гексаметилендиизоцианат перегоняли в вакууме, $T_{\text{кип}} = 394 \text{ K}$ при $p = 3 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{25} = 1.4516$. Олиготетраметиленгликоль с $M = 1000$ сушили в вакууме при 353–358 K в течение 5 ч и хранили в атмосфере сухого аргона. Диэтиленгликоль (ДЭГ) сушили над молекулярными ситами и перегоняли в вакууме при $T_{\text{кип}} = 366 \text{ K}$ и $p = 1\text{--}2 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.4445$.

Инициатор радикальной полимеризации ДАК перекристаллизовывали из этанола, сушили в вакууме (1–2 мм рт. ст.) при комнатной температуре до постоянной массы, хранили в склянке из темного стекла.

Аэросил марки А-175 с удельной поверхностью 175 $\text{m}^2/\text{г}$ прокаливали при 1073 K в течение 6 ч.

Полимерную смесь ПУ–ПММА получали при одновременном формировании полимеров. ПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе олиготетраметиленгликоля ($M = 1000$) и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1 : 2, и диэтиленгликоля как удлинителя цепи. В гото-

вую уретановую смесь вводили рассчитанное количество MMA с растворенным в нем инициатором. Концентрация катализатора уретанообразования (дибутилдилаурината олова) составляла 1×10^{-5} , а инициатора — 5×10^{-3} моль/л.

Аэросил вводили в реакционную смесь и тщательно перемешивали в течение 20 мин. При таком способе введения наполнителя в реакционную смесь в отсутствие инициатора и катализатора седиментация аэросиля в течение длительного времени (более 8 ч) не наблюдалась. Совместные реакции полимеризации MMA и полиприсоединения с образованием ПУ проходили при 333 К. Кинетические исследования проводили на микрокалориметре ДАК-1-1А. Разделение кинетических процессов уретанообразования и полимеризации MMA осуществляли как описано в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку кинетические закономерности образования ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных смесях всех составов однотипны, мы ограничились рассмотрением одного из них. На рис. 1 приведены кинетические кривые образования ПУ и ПММА, полученных одновременно *in situ*, в ненаполненных и наполненных разным количеством аэросиля смесях при соотношении исходных компонентов ПУ : ПММА = 70 : 30. Видно, что скорость образования как ПУ, так и ПММА в ненаполненных смесях падает с увеличением количества MMA в исходной системе, что подтверждает полученные ранее закономерности [10].

При введении аэросиля в количестве 1, 2 и 5 мас. % в смеси всех составов с ростом содержания наполнителя наблюдается ускорение полимеризации MMA и падение скорости образования ПУ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что время начала автоускорения полимеризации MMA с повышением содержания аэросиля для смесей всех составов падает, степень превращения MMA незначительно растет, а ПУ снижается (таблица). При изменении соотношения исходных компонентов время начала автоускорения возрастает во всех наполненных аэросилем смесях с повышением содержания MMA в системе, степень превращения α MMA в этот момент

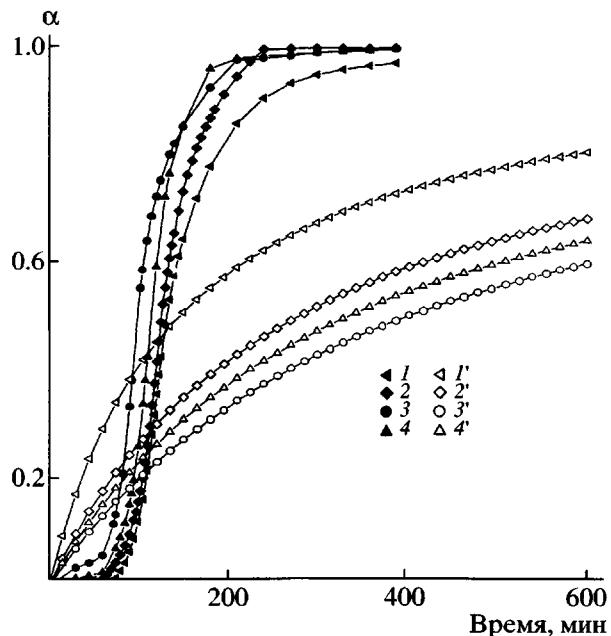


Рис. 1. Кинетика образования ПММА (1–4) и ПУ (1'–4') в полимерной смеси при соотношении исходных компонентов ПУ : ПММА = 70 : 30 при наполнении аэросилем 0 (1, 1'), 1 (2, 2'), 2 (3, 3') и 5 мас. % (4, 4').

времени при одинаковых степенях наполнения практически одинакова, а компонентов ПУ падает.

При достижении автоускорения величины максимальной скорости полимеризации MMA растут с повышением содержания аэросиля (таблица, рис. 2) для смесей всех составов. Они достигают наибольших значений при большем содержании ПУ-компонентов, и их можно расположить в следующий ряд: ПУ : ПММА = 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70.

Что касается скорости образования ПУ, то она снижается с увеличением степени наполнения для смесей всех составов, но остается наибольшей там, где больше ПУ-компонентов в исходной смеси, т.е. уменьшается в ряду ПУ : ПММА = 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 (таблица).

Падение скоростей полимеризации MMA и уретанообразования с возрастанием в исходной смеси доли MMA при одном и том же наполнении аэросилем связано, с одной стороны, с увеличивающейся подвижностью макрорадикалов ПММА за счет снижения исходной вязкости системы вследствие введения в систему MMA. Это приводит к росту константы обрыва, а, следовательно,

Кинетические данные процессов образования ПУ и ПММА *in situ* в присутствии аэросила

ПУ : ПММА, мас. %	Содержание аэросила, мас. %	Время начала автоускорения полимеризации MMA, мин	Степень превращения MMA в начале автоускорения	Степень превращения компонентов ПУ в начале автоускорения	Константа скорости образования ПУ $k_{\text{ПУ}} \times 10^3$, моль/г мин	Время достижения максимальной скорости полимеризации, мин	Максимальная скорость полимеризации $w \times 10^5$, моль/л с
70 : 30	—	75.0	0.02	33.8	14.29	123	2.35
	1	67.5	0.02	18.0	7.48	120	2.65
	2	62.5	0.03	14.7	6.32	106.5	2.90
	5	60.0	0.045	10.5	5.60	92.5	3.27
	—	86.0	0.03	17.8	7.80	180	2.41
50 : 50	1	77.0	0.03	14.8	6.50	160	2.52
	2	—	—	—	5.19	—	—
	5	64.0	0.035	5.2	3.40	145	2.66
30 : 70	—	153.0	0.02	14.0	6.38	315	1.24
	1	142.0	0.03	11.0	4.10	295	1.36
	2	127.0	0.03	5.0	3.21	290	1.77
	5	113.0	0.04	4.0	2.60	270	2.74

и к падению скорости полимеризации [11]. С другой стороны, понижается концентрация компонентов уретанообразования, что и является причиной уменьшения скорости образования ПУ.

Наблюдаемые изменения в кинетике образования обоих полимеров в смеси в зависимости от степени наполнения могут быть также обусловлены изменением вязкости системы при добавлении аэросила.

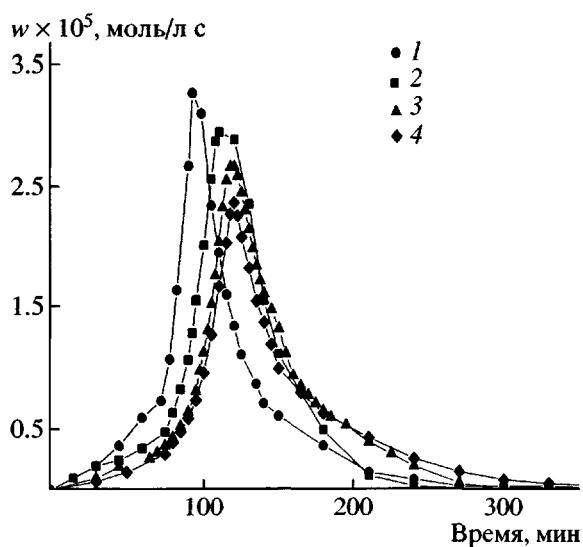


Рис. 2. Зависимость скорости реакции образования ПММА в смеси ПУ : ПММА = 70 : 30 при содержании аэросила 5 (1), 2 (2), 1 (3) и 0 мас. % (4).

В работе [12] было показано, что введение в 40%-ный раствор сложного полиэфира (ПЭ-346) в стироле 2% немодифицированного аэросила А-175 вызывает резкое изменение вязкостных свойств вследствие образования в системе структурной сетки наполнителя. Подвижная тиксотропная структурная сетка аэросила обусловлена молекулярными силами сцепления, связывающими частицы аэросила между собой через тонкие проложки низкомолекулярной углеводородной среды [12]. Подобные эффекты наблюдаются и в исследуемых в данной работе наполненных аэросилом системах, где имеются ММА и олигомерный диизоцианат на основе простого полиэфира. Образование структурной сетки наполнителя способствует снижению подвижности концевых звеньев реагирующих молекул, вследствие чего будет происходить падение скорости уретанообразования и снижение константы обрыва цепи.

Следует учитывать и то, что в аэросиле присутствуют небольшое количество групп OH и остаточная влага, которые могут взаимодействовать с компонентами смеси. В работах [13, 14] показано, что присутствие аэросила увеличивает скорость образования линейного ПУ из олиготерамиденгликоля и толуилендиизоцианата (ТДИ). Такое ускорение реакции авторы относят за счет катализа мочевины, образующейся из диизоцианата и влаги, адсорбированной на поверхности аэ-

росила [13]. Мы наблюдаем противоположную картину. Снижение скорости уретанообразования может быть связано помимо нарастания вязкости исходной системы при введении аэросила еще и с тем, что олигомерный диизоцианат имеет меньшую подвижность по сравнению с ТДИ, ДЭГ и MMA. Последние будут достигать поверхность аэросила быстрее и взаимодействовать с ней.

Незначительное повышение скорости полимеризации MMA в наполненных смесях также связано с резким возрастанием вязкости исходной системы, за счет чего уменьшается подвижность макрорадикалов, следовательно, падает и константа скорости обрыва цепи и растет общая скорость полимеризации [10].

Таким образом, проведенные исследования показали влияние аэросила на кинетику одновременного формирования *in situ* смеси линейных ПУ и ПММА. Найдено, что введение наполнителя независимо от состава образующейся смеси ускоряет полимеризацию MMA и замедляет уретанообразование. Это может быть связано с ростом вязкости исходной системы. Установленные изменения кинетики образования смеси линейных ПУ и ПММА должныказываться и на процессах микрофазового разделения в ходе реакции, и на свойствах наполненных смесей, что будет являться предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipatov Yu.S. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1990. V. 30. P. 209.
2. Mikhchalchuk V.M., Lipatov Yu.S., Stroganoff V.F., Yagund E.M. // Polym. Networks and Blends. 1997. V. 7. № 4. P. 133.
3. Алексеева Т.Т. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 545.
4. Sergeeva L.M., Skiba S.I., Karabanjva L.V. // Polym. Int. 1996. V. 39. № 2. P. 317.
5. Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Менжерес Г.Я., Грищук С.И. // Доповіді НАН України. 2002. № 2. С. 137.
6. Бабкина Н.В., Алексеева Т.Т., Грищук С.И., Липатов Ю.С. // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 8. С. 107.
7. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I. // Polym. Int. 2003. V. 52. № 5. P. 664.
8. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Яровая Н.В. // Доповіді НАН України. 2003. № 2. С. 131.
9. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
10. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Int. 2002. V. 51. № 9. P. 772.
11. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Мир, 1974.
12. Шумский В.Ф., Липатов Ю.С., Фабуляк Ф.Г., Геманчук И.П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2248.
13. Липатова Т.Э., Шейнина Л.С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 44.
14. Шейнина Л.С. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС НАН Украины, 1984.

Kinetics of the In Situ Formation of a Blend of Two Linear Polymers: Effect of Aerosil

Yu. S. Lipatov, L. F. Kosyanchuk, 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 the *in situ* formation of blends of a linear polyurethane and poly(methyl methacrylate) was studied at different initial component ratios and Aerosil concentrations. The addition of the filler was shown to affect the kinetics of both reactions; the higher the filler content, the more pronounced this effect. Irrespective of the composition of the blend being formed, Aerosil accelerates methyl methacrylate polymerization and decelerates polyurethane formation. The above-described variations in the kinetics of formation of polymer blends are related to a drastic rise in the viscosity of filled systems.