

УДК 541.64:536.7

МЕЖФАЗНАЯ ОБЛАСТЬ В КОМПАТИБИЛИЗИРОВАННЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА-ПОЛИСТИРОЛА

© 2005 г. Т. Т. Алексеева, Ю. С. Липатов, Н. В. Яровая

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

Поступила в редакцию 03.06.2004 г.
Принята в печать 11.04.2005 г.

Методом ДСК изучены релаксационные переходы во взаимопроникающих полимерных сетках на основе сетчатого ПУ и линейного ПС в присутствии совмещающих добавок (монометакрилата этиленгликоля, синтезированного олигоуретандиметакрилата, олигобутадиендиолового каучука, олеиновой кислоты). Анализ температурных переходов и величин инкрементов теплоемкости, определенных методом ДСК, а также рассчитанных долей межфазной области показал, что компатибилизация приводит к увеличению доли межфазной области. Последняя зависит от соотношения компонентов, концентрации компатибилизатора и кинетических условий образования взаимопроникающих полимерных сеток. Введение монометакрилата этиленгликоля приводит к наиболее эффективной компатибилизации, о чем свидетельствует формирование стабильной однофазной системы (на это указывает существование одного температурного перехода) во всем диапазоне концентраций и составов.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие научный и практический интерес вызывает проблема компатибилизации в многокомпонентных полимерных системах с целью использования их как связующих и демпфирующих материалов. Известно, что при формировании ВПС возникает термодинамическая несовместимость компонентов, следствием которой является незавершенное микрофазовое разделение, приводящее к появлению гетерогенной двухфазной системы [1]. Поэтому проблема повышения совместности компонентов, образующих ВПС, также актуальна. В некоторых работах [2–5] была показана возможность компатибилизации ВПС с помощью компатибилизирующих добавок, которые увеличивают взаимодействие между двумя фазами в межфазной области. Однако существует много вопросов относительно компатибилизации в ВПС. Из анализа динамических механических свойств следует, что компатибилизация приводит к сближению максимумов механических потерь обеих фаз по температурной шкале или к появлению одного релаксационного

максимума. Незавершенное разделение проявляется в появлении межфазной области между двумя неравновесными фазами. Эти проблемы много лет тому назад исследовали в работах [6, 7]. В ВПС фазовое разделение может происходить только до точки геля. Чем быстрее эта точка достигается, тем меньше становится суммарная доля фаз и больше межфазная область, сохраняющая структуру исходной (до начала разделения) системы. Следовательно, чем больше доля межфазной области, тем меньше степень разделения и тем больше неравновесность системы в целом. Межфазная область может рассматриваться как квазисовместимая неравновесная область.

Hourston с соавторами предложил применить метод ДСК для оценки доли межфазной области в некоторых ВПС [8, 9]. Впервые такие попытки были сделаны для частично совместимых смесей линейных полимеров [10]. В работе [11], с использованием полученного ранее уравнения [10], было показано, что для многокомпонентных многофазных полимерных систем также можно приблизительно оценить долю межфазных областей ($1 - F$):

$$F = (\omega_{10}\Delta C_{p1} + \omega_{20}\Delta C_{p2})/(\omega_{10}\Delta C_{p10} + \omega_{20}\Delta C_{p20}),$$

E-mail: todos@ukrpack.net (Алексеева Татьяна Трофимовна), lipatov@imchem.kiev.ua (Липатов Юрий Сергеевич).

где ω_{10} , ω_{20} – массовые доли полимеров 1 и 2 соответственно; ΔC_{p10} , ΔC_{p20} и ΔC_p – инкремент теплоемкости в области T_c исходных полимеров 1, 2 и в смеси.

Для смесей с полностью разделенными фазами ΔC_p одного компонента должно быть равно массовой доле умноженной на ΔC_p чистого компонента $\Delta C_p = \omega \Delta C_p^0$. В смесях ΔC_p отличается от $(\omega \Delta C_p^0)$. Различие между $(\omega \Delta C_p^0)$ и ΔC_p указывает на переход доли полимера в межфазную область. Это может быть справедливо только в случае, когда выделившиеся фазы являются чистыми компонентами. Авторы цитируемой работы пришли к выводу, что доля межфазной области может быть использована как характеристика совместимости в многокомпонентных полимерных смесях.

Однако до сих пор влияние совмещающих добавок на формирование и долю межфазной области в образованных ВПС не исследовали.

В настоящей работе сделана попытка установить влияние химической природы добавки на условия компатibilизации и фазовое разделение в одновременных полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и линейного ПС. Цель работы – оценить долю межфазной области при образования ВПС в присутствии компатibilизаторов при изменении соотношения компонентов ПУ:ПС и концентрации добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплофизические свойства полу-ВПС, синтезированных на основе сетчатого ПУ и линейного ПС, сформированных при различных кинетических условиях в присутствии совмещающих добавок, были изучены методом ДСК. Полу-ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-,2,6-толуилидендиизоцианата (80 : 20 мас. %) и полиоксипропиленгликоля с $M = 1000$) и триметилолпропана в присутствии стирола при 60°C. Концентрацию катализатора для реакции образования ПУ (дибутилоловодилаурат) варьировали от 0 до 0.7×10^{-5} моль/л. Концентрацию инициатора [I] радикальной полимеризации стирола (2,2'-азо-бис-изобутиронитрил) изменяли от 1.0 до 5.0×10^{-2} моль/л. В качестве совмещающих добавок (компактиби-

лизаторов) использовали олигобутадиендиол-ый каучук (**ОБДК**), олеиновую кислоту (**ОК**), олигоуретандиметакрилат (**ОУДМ**) и монометакрилат этиленгликоля (**МЭГ**). Синтез олигоуретандиметакрилата подробно описан в работе [13]. Соотношение ПУ : ПС в системах составляло 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 мас. %. Полимерные пленки полученных композиций изучали методом ДСК, используя дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК-Д) в температурном интервале 150–400 К. Из температурных зависимостей $C_p = f(t)$ определяли температуру стеклования и скачок теплоемкости ΔC_p .

Согласно работе [11], используя уравнение $F = (\omega_{10}\Delta C_{p1} + \omega_{20}\Delta C_{p2})/(\omega_{10}\Delta C_{p10} + \omega_{20}\Delta C_{p20})$ можно оценить состав межфазных областей ($1 - F$).

Кинетические условия образования, параметры релаксационных переходов по данным ДСК (ΔC_p , T_d) и доли межфазных областей ($1 - F$) представлены в табл. 1 и 2. Исследования кинетики образования ПУ и ПС в реакционной системе детально описано и обсуждено в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния компатibilизаторов на теплофизические свойства полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и линейного ПС предварительно были исследованы теплофизические свойства исходных полу-ВПС. На температурной зависимости теплоемкости полу-ВПС различного состава (рис. 1) наблюдаются два скачка теплоемкости – низкотемпературный, связанный с процессом стеклования олигоЭФирного компонента ПУ-сетки, в области 255–263 К и высокотемпературный при 360–380 К, т.е. в температурном диапазоне стеклования ПС [14]. На этом же рисунке также приведены дифференциальные кривые теплоемкости.

Используемый метод кроме оценки релаксационных переходов и инкрементов теплоемкости позволяет оценить долю межфазной области между составляющими фазами ВПС.

Данные, полученные методом ДСК, показывают, что увеличение содержания ПС-составляющей (от 30 до 70 мас. %) не отражается на температуре скачка теплоемкости ПУ-составляющей (258 К). При этом величина ΔC_p понижается вследствие уменьшения количества ПУ (табл. 1).

Таблица 1. ДСК-данные и рассчитанные доли межфазных областей для полу-ВПС в присутствии различных добавок

ПУ : ПС, мас. %	Добавка	Содержание добавки, мас. %	T_c , К		ΔC_p , Дж/г град		$(1 - F)$, %
			Пу	ПС	ПУ	ПС	
100 : 0	—	—	251		0.68		—
0 : 100	—	—		368		0.42	—
70 : 30	—	—	258	373	0.55	0.37	17.6
	МЭГ	1.75	263*		0.58		—
		3.5	268*		0.65*		—
		5.0	278*		0.68*		—
		10.0	283*		0.85*		—
	ОУДМ	2.0	255	368	0.50	0.25	29.4
		5.0	255	368	0.05	0.20	31.9
		10.0	255*		0.55*		—
		20.0	255*		0.60*		—
	ОК	0.5	260	373	0.50	0.20	32.0
		1.0	260	373	0.50	0.25	29.4
		2.0	265	373	0.50	0.30	26.9
	ОБДК	0.5	255	373	0.60	0.30	15.3
		1.0	255	373	0.63	0.25	14.2
		2.0	248	373	0.65	0.20	14.2
50 : 50	—	—	258	370	0.45	0.36	26.3
	МЭГ	5.0	295*		0.48*		—
	ОУДМ	20.0	275*		0.50*		—
	ОК	2.0	260	363	0.40	0.25	40.9
	ОБДК	2.0	253	368	0.50	0.30	27.3
30 : 70	—	—	258	368	0.35	0.35	29.7
	МЭГ	5.0	330*		0.40*		—
	ОУДМ	20.0	315*		0.30*		—
	ОК	2.0	258	365	0.35	0.25	43.8
	ОБДК	2.0	258	368	0.35	0.40	23.4

Примечание. Концентрация катализатора реакции уретанообразования и инициатора радикальной полимеризации для указанных систем составляли 0.3×10^{-5} и 1×10^{-2} моль/л соответственно.

* Проявляется один скачок теплоемкости.

Температура стеклования и величина ΔC_p ПС-составляющей незначительно уменьшаются. Значения ΔC_p для исходных ПУ и ПС выше, чем для ПУ- и ПС-составляющей полу-ВПС (табл. 1), что согласуется с результатами [12], полученными для смесей полимеров. При увеличении содержания ПС в ВПС наблюдается рост доли ПС в межфазной области; изменение доли ПУ в межфазной области нелинейно. Это указывает на сложный характер распределения компонентов ВПС в межфазной области в зависимости от состава. Однако характерным является то, что при увели-

чении содержания ПС в ВПС доля межфазных областей $(1 - F)$ в целом возрастает (табл. 1), что свидетельствует о меньшей степени микрофазового разделения [12].

В дальнейшем было изучено влияние совмещающих добавок на теплофизические свойства ВПС при изменении соотношения компонентов ПУ:ПС, концентрации добавок, а также при изменении кинетических параметров образования полу-ВПС и ВПС в присутствии совмещающей добавки МЭГ.

Таблица 2. Теплофизические свойства исходных полу-ВПС и в присутствии МЭГ при варьировании концентрации катализатора и инициатора

ПУ : ПС, мас. %	[Кат] × 10 ⁵ , моль/л	[И] × 10 ² , моль/л	МЭГ, мас. %	T _c , К		ΔC _p , Дж/г град		(1 - F), %
				ПУ	ПС	ПУ	ПС	
100 : 0	—	—	—	258	—	0.75	—	—
	0.3	—	—	251	—	0.68	—	—
	—	—	5.0	250	—	0.65	—	—
0 : 100	—	1.0	—	—	368	—	0.42	—
	—	2.0	—	—	365	—	0.45	—
	—	5.0	—	—	360	—	0.52	—
	—	—	5.0	—	355	—	0.40	—
70 : 30	—	1.0	—	255	370	0.65	0.22	20.0
	0.3	—	—	258	373	0.55	0.37	17.6
	0.7	—	—	258	380	0.35	0.35	46.2
	0.3	2.0	—	259	363	0.60	0.28	17.5
	—	5.0	—	258	371	0.55	0.27	26.3
	—	—	5.0	263*	—	0.58*	—	—
	—	1.0	—	278*	—	0.68*	—	—
	0.7	—	—	280*	—	0.50*	—	—

* Проявляется один скачок теплоемкости.

Введение олигобутадиендиолового каучука

Рассмотрим влияние ОБДК на релаксационные переходы в полу-ВПС. На кривых теплоемкости полу-ВПС в присутствии ОБДК, как и для исходных систем, наблюдаются два скачка теплоемкости при температуре стеклования ПУ- и ПС-составляющих (рис. 2). Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показывает, что введение 2 мас. % ОБДК в систему при всех исследованных соотношениях ПУ:ПС не влияет на температуру стеклования фаз, образованных в процессе формирования, относительно исходных полу-ВПС. При этом немонотонно изменяется ΔC_p в зависимости от соотношения компонентов. Такое поведение ΔC_p, вероятно, можно объяснить изменением соотношения ПУ:ПС в межфазной области относительно исходных систем. Расчет доли межфазной области (1 - F) для всех составов показывает, что существует незначительное отличие полученной величины относительно исходных полу-ВПС. Как видно на рис. 2, на температурной зависимости dC_p/dT для ВПС составов ПУ:ПС = 70:30 (а) и 30:70 мас. % (б) в присутствии 2 мас. % ОБДК в отличие от исходных ВПС того же состава наблюдаются небольшие релаксационные переходы между двумя переходами, характерными для ПУ- и ПС-составляющих (рис. 1).

Влияние разного количества (0.5, 1.0, 2.0 мас. %) ОБДК на теплофизические свойства исследовали для полу-ВПС состава ПУ:ПС = 70:30 мас. %. Как видно из табл. 1, увеличение содержания ОБДК в системе практически не отражается на температуре стеклования обеих фаз. При этом инкремент теплоемкости возрастает для ПУ- и уменьшается для ПС-составляющей. Незначительно увеличивается и доля межфазной области. Следовательно, полученные результаты указывают на существование в системе различных по составу областей – двух обогащенных фаз и межфазной области переменного состава.

Введение олеиновой кислоты

Прослежено влияние 2 мас. % олеиновой кислоты на теплофизические свойства модифицированных полу-ВПС. На кривых теплоемкости полу-ВПС в присутствии ОК также наблюдаются два скачка теплоемкости при температуре стеклования ПУ- и ПС-составляющих (рис. 3). Как видно из табл. 1, введение 2 мас. % ОК практически не отражается на температуре стеклования ПУ-компоненты. При этом незначительно повышается T_c ПС-компоненты при увеличении содержания ПУ-составляющей. Уменьшение величин

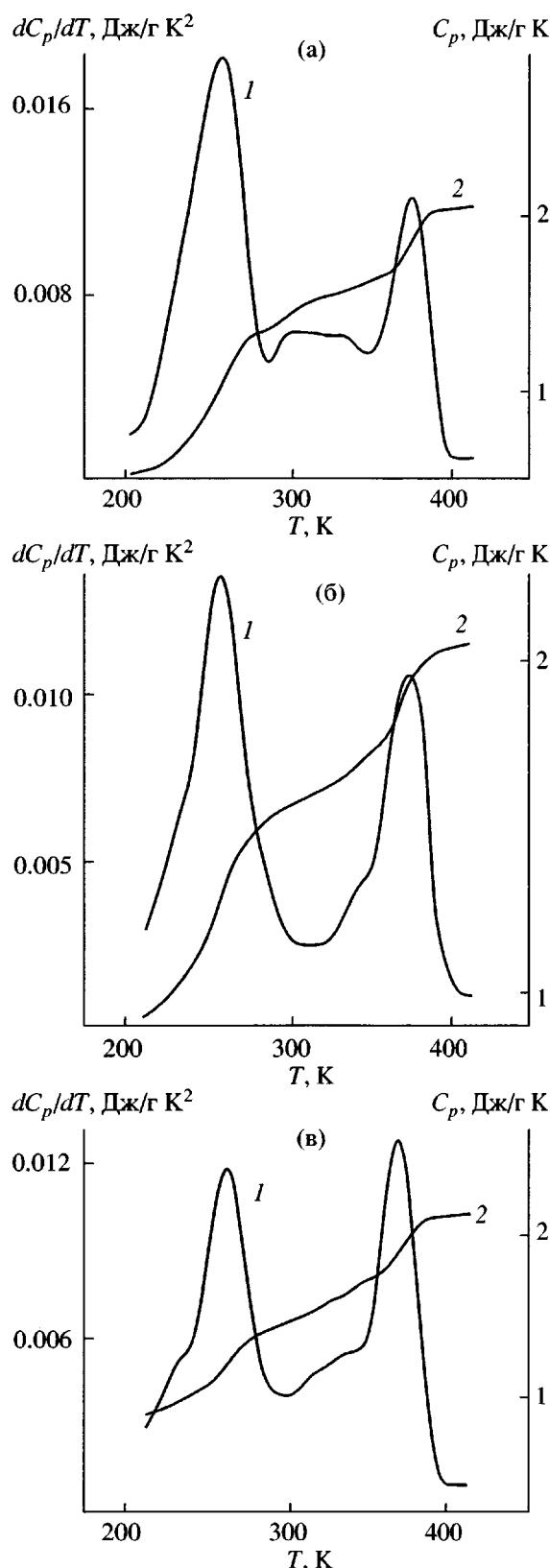


Рис. 1. Зависимости dC_p/dT (1) и теплоемкости (2) от температуры для исходных полу-ВПС состава ПУ:ПС = 70:30 (а), 50:50 (б) и 30:70 мас. % (в).

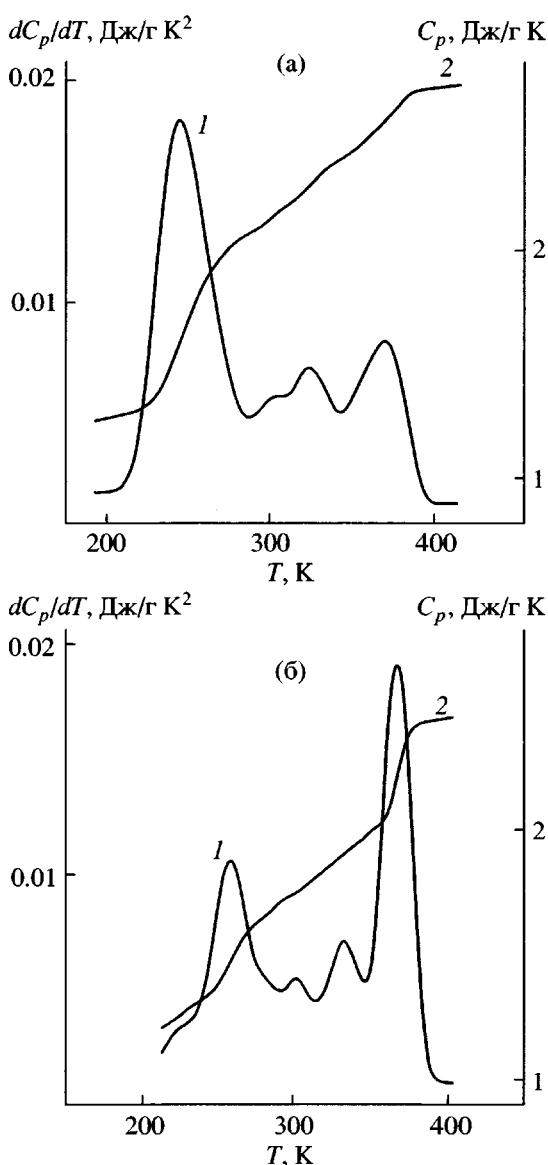


Рис. 2. Зависимости dC_p/dT (1) и теплоемкости (2) от температуры для полу-ВПС состава ПУ:ПС = 70:30 (а) и 30:70 мас. % (б) в присутствии 2 мас. % ОБДК.

ΔC_p ПС-составляющей при всех исследованных соотношениях компонентов ПУ:ПС, очевидно, связано с ростом доли ПС в межфазной области относительно исходных систем. Характер изменения величины $(1 - F)$ по сравнению с исходными полу-ВПС указывает на то, что доля межфазной области увеличивается при использовании 2 мас. % такой добавки (табл. 1, рис. 1в и 3). Как показывают экспериментальные данные, с повышением содержания ПС в системе от 30 до 70 мас. % величина $(1 - F)$ возрастает с 27.2 до 43.0% (табл. 1). Анализируя полученные резуль-

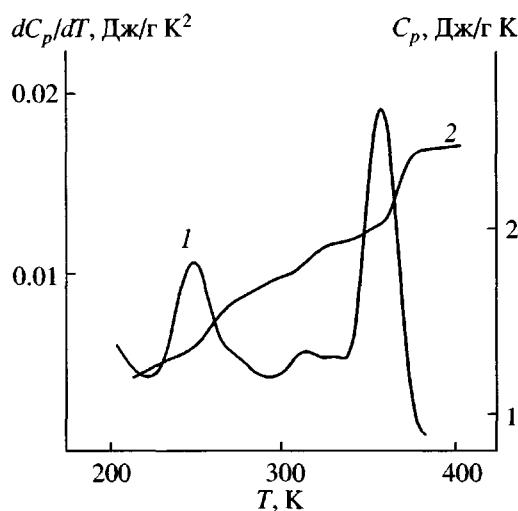


Рис. 3. Зависимости dC_p/dT (1) и теплоемкости (2) от температуры для полу-ВПС состава ПУ:ПС = 30:70 в присутствии 2 мас. % ОК.

таты, можно допустить, что фрагменты привитых молекул ОК к ПУ-сетке (по группе COOH) и к ПС-фазе (по двойным связям) локализуются главным образом в межфазной области, что и приводит к увеличению количества ПС в последней.

Рост концентрации ОК отражается только на инкременте теплоемкости ПС-составляющей. При этом остается постоянной температура стеклования ПС-, а T_c ПУ-составляющей незначительно повышается при содержании ОК 2 мас. %. Такое поведение ОК приводит к тому, что доля межфазной области уменьшается с увеличением концентрации ОК в системе полу-ВПС состава ПС:ПУ = 70:30 мас%. Однако относительно исходной системы ВПС введение ОК увеличивает долю межфазной области (табл. 1).

Введение олигоуретандиметакрилата

Наиболее интересные результаты получены при введении синтезированного ОУДМ, который также может сшивать ПС, поскольку содержит концевые двойные связи. На кривых теплоемкости полу-ВПС в присутствии небольшого количества (2 и 5 мас. %) ОУДМ, как и для исходных систем, наблюдаются два скачка теплоемкости при температуре стеклования ПУ- и ПС-составляющих. Как показывают экспериментальные данные (табл. 1), введение добавки (2 и 5 мас. %) в полу-ВПС состава ПУ:ПС = 70:30 мас. % незначи-

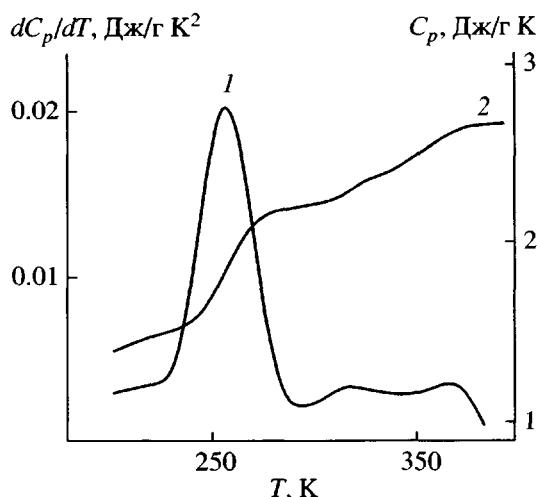


Рис. 4. Зависимости dC_p/dT (1) и теплоемкости (2) от температуры для полу-ВПС состава ПУ:ПС = 70:30 мас. % в присутствии 20 мас. % ОУДМ.

тельно отражается на температуре стеклования ПУ- и ПС-составляющей и ΔC_p ПУ относительно исходной системы. При этом понижается инкремент теплоемкости ПС-компоненты. Расчет доли межфазной области ($1 - F$) показывает, что небольшое количество добавки (2 и 5 мас. %) приводит к повышению этой величины.

На кривых теплоемкости при увеличении количества ОУДМ (10 и 20 мас. %) наблюдается лишь один скачок, который соответствует области стеклования ПУ-составляющей (ПУ:ПС = 70:30 мас. %) для этих систем (рис. 4). Возможно, это объясняется тем, что с увеличением количества ОУДМ большая доля ПС переходит в межфазную область. В результате уменьшается его содержание в ПС-фазе при высоком содержании ПУ-компоненты, что подавляет проявление сегментальной подвижности ПС-компоненты в полученной системе. Такой эффект от введенной добавки объясняется тем, что, вероятно, с повышением концентрации добавки увеличивается степень взаимодействия ОУДМ за счет образования водородных связей с ПУ-составляющей, а метакрилатные группы ОУДМ частично сшивают ПС и частично способствуют образованию разветвленного ПС, что улучшает совместимость компонентов ВПС.

Наиболее существенно на теплофизических характеристиках отражается изменение соотношения исходных компонентов в присутствии

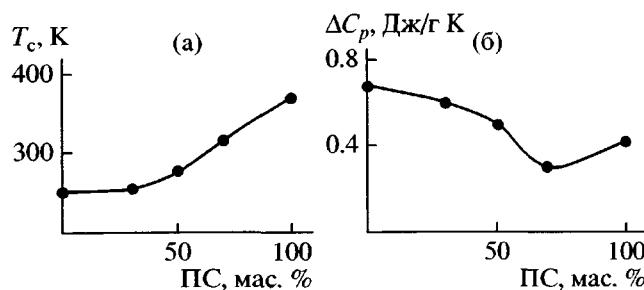


Рис. 5. Зависимости температуры стеклования T_c (а) и скачка теплоемкости ΔC_p (б) от соотношения компонентов ПУ:ПС в системах с 20 мас. % ОУДМ по данным ДСК.

20 мас. % ОУДМ. При увеличении содержания ПС в системе ($\text{ПУ:ПС} = 50:50, 30:70$ мас. %) наблюдается только один скачок теплоемкости, при этом T_c сдвигается в область более высоких температур, а ΔC_p уменьшается (рис. 5а, 5б). Эти результаты могут указывать на большую упорядоченность системы выше температуры стеклования. Рост T_c при увеличении ПС-составляющей – закономерный, поскольку ОУДМ химически взаимодействует со стирольной составляющей, а вследствие образования водородных связей и с ПУ-компонентой. Поэтому увеличение количества жесткой ПС-компоненты в составе изученных систем приводит к повышению их T_c .

Следовательно, при введении ОУДМ (20 мас. %), которая не является ПАВ (по результатам измерения поверхностного натяжения), исходя из данных по светорассеянию (отсутствию микрофазового разделения) [13] и полученных результатов ДСК, синтезированные системы ВПС следует считать однофазными. В таких системах отсутствует межфазная область и можно предположить, что введение 20 мас. % ОУДМ приводит не только к повышению взаимодействия в межфазной области, но и к изменению термодинамических взаимодействий в тройной системе.

Введение монометакрилата этиленгликоля

Введение привитого агента, как известно, приводит к уменьшению фазового разделения и образованию фаз с малыми размерами доменов. В данном исследовании представляло интерес изучить влияние привитого агента (МЭГ) на релаксационные переходы в привитых ВПС. Ранее было показано, что введение совмещающей добавки МЭГ, которая благодаря своей химической природе способна взаимодействовать с компонентами обеих составляющих сеток, значительно влияет на кинетику их образования [13]. Содержащаяся в монометакрилате этиленгликоля две функциональные группы (ОН-группа и двойная

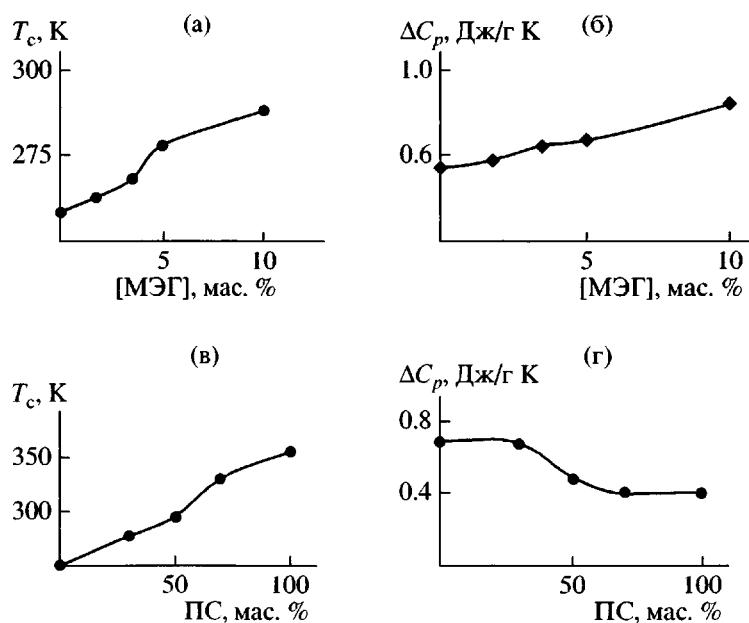


Рис. 6. Зависимости температуры стеклования T_c (а, в) и скачка теплоемкости ΔC_p (б, г) от содержания МЭГ (а, б) в полу-ВПС состава ПУ:ПС = 70:30 мас. % и от соотношения компонентов ПУ:ПС в системах с 5 мас. % МЭГ (в, г) по данным ДСК.

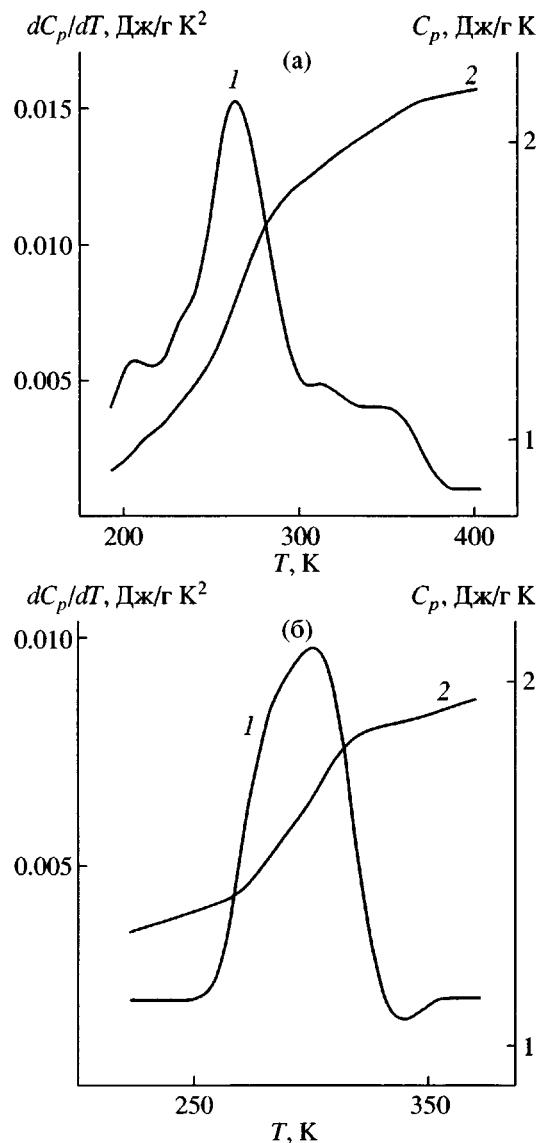


Рис. 7. Зависимости dC_p/dT (1) и теплоемкости (2) от температуры для полу-ВПС состава ПУ:ПС = 70:30 (а) и 50:50 мас. % (б) в присутствии 5 мас. % МЭГ.

связь) могут взаимодействовать с компонентами обеих составляющих сеток, образуя привитые ВПС. Это изменяет кинетические закономерности формирования изученных полимерных систем. В работах [4, 5] показана эффективность использования МЭГ при компатибилизации ВПС на основе ПУ-ПБМА.

Влияние различного количества МЭГ на теплофизические свойства полу-ВПС изучено на примере полимерной системы с соотношением компонентов ПУ:ПС = 70:30 мас. %. Как показывают экспериментальные данные, имеется толь-

ко один скачок теплоемкости в интервале 263–283 К, положение которого зависит от содержания МЭГ; величина ΔC_p также увеличивается с ростом содержания МЭГ (рис. 6а, бб; табл. 1). В связи с тем, что изученная система, в которую вводится МЭГ, содержит 70 мас. % ПУ-составляющей, изменения параметров релаксационных переходов наблюдали в температурной области стеклования, близкой к ПУ-составляющей полу-ВПС (при уменьшении содержания ПУ-составляющей T_c систем сдвигаются в область более высоких температур). Можно предположить, что из-за химической прививки МЭГ к ПУ- и ПС-составляющим понижается гибкость ПУ-компоненты, на что указывает повышение температуры стеклования полученной системы, относительно T_c ПУ-составляющей (рис. 6а, табл. 1). При этом образуется нерегулярная, более дефектная структура сетки, о чем можно судить по резкому росту ΔC_p при введении МЭГ в состав полу-ВПС (рис. 6б, табл. 1).

На примере полу-ВПС ПУ-ПС с соотношениями компонентов ПУ:ПС = 70:30 мас. %, формирующейся в присутствии 5 мас. % МЭГ, было изучено влияние кинетических параметров формирования полу-ВПС на теплофизические свойства образующейся системы. Изменение кинетических параметров формирования достигали варьированием концентрации катализатора для реакции уретанообразования и концентрации инициатора радикальной полимеризации (табл. 2).

Экспериментальные результаты показывают, что повышение концентрации инициатора уменьшает значения как T_c , так и ΔC_p (табл. 2). Это, вероятно, указывает на образование системы с большей упорядоченностью, что, видимо, свидетельствует о более регулярном перераспределении свободного объема: уменьшается доля малых и больших “дырок”, но увеличивается число “дырок” среднего, но достаточного для сегментальной подвижности, размера.

Повышение концентрации катализатора не отражается на полученной системе, но приводит к уменьшению ΔC_p (табл. 2). Изменение кинетических параметров формирования полу-ВПС в присутствии МЭГ незначительно отражается на релаксационных переходах в исследуемых системах. Однако во всех случаях образуется совмести-

мая система с единственной температурой стеклования.

При варьировании соотношения составляющих полу-ВПС при использовании 5 мас. % МЭГ на температурной зависимости dC_p/dT также наблюдается один релаксационный переход (рис. 7). С увеличением содержания ПС-составляющей T_c увеличивается (с 250 до 355 K), а ΔC_p уменьшается (с 0.68 до 0.40) (рис. 6, табл. 1). Это связано с изменением жесткости системы и соответственно способности к молекулярной подвижности кинетических единиц, а также с различной степенью сшивки полученных систем, обусловленной большой разницей в скоростях образования таких ВПС при разных соотношениях компонентов [13].

Кроме того, что при формировании всех исследуемых полу-ВПС в присутствии МЭГ в ходе реакции не происходит микрофазового разделения на протяжении всего времени проведения эксперимента (по результатам светорассеяния) [13], и образуются прозрачные пленки. Эти факторы также свидетельствуют о формировании гомогенной однофазной системы [15]. Для окончательного установления механизма компатibilизации необходимо определить термодинамические параметры системы.

ВЫВОДЫ

В зависимости от химической природы компатibilизаторов наблюдали различное влияние на структуру образующихся систем. Анализ температурных переходов и величин инкрементов теплоемкости, определенных методом ДСК, а также рассчитанных долей межфазной области показал, что компатibilизация приводит к увеличению доли межфазной области. Последняя зависит от соотношения компонентов, концентрации компатibilизатора и кинетических условий формирования ВПС.

Введение олеиновой кислоты отражается в основном на доле межфазной области, которая увеличивается с ростом содержания ПС-составляющей, при этом полу-ВПС остается двухфазной системой. Добавка олигобутадиендиолового каучука незначительно изменяет долю межфазной области.

Добавление небольших количеств (2–5 мас. %) ОУДМ, которая химически взаимодействует с

компонентами одной фазы (ПС), а благодаря образованию водородных связей – с компонентами другой фазы, способствует увеличению доли межфазной области вследствие перехода большей доли ПС в межфазную область. При повышении концентрации этой добавки до 20 мас. % наблюдается один температурный переход во всем диапазоне составов компонентов.

Использование в качестве компатibilизирующей добавки МЭГ, которая способна взаимодействовать с компонентами обеих фаз, приводит к формированию совместимой системы (наблюдается один температурный переход) во всем диапазоне концентраций и составов ПУ:ПС. Изменение кинетических параметров образования полу-ВПС (концентраций инициатора и катализатора) отражается на температуре стеклования и величине инкрементов теплоемкости полученных систем, последние при этом остаются совместимыми.

При введении МЭГ и ОУДМ (20 мас. %), которые не являются ПАВ, микрофазовое разделение отсутствует и модифицированные системы ВПС оказываются однофазными. В таких системах межфазная область отсутствует. Можно предположить, что эффект полной компатibilизации при введении добавок связан не только с повышением взаимодействий в межфазной области, но и с изменением термодинамических взаимодействий в тройной системе: компонент I – компонент II – компатibilизатор. Это может привести к уменьшению свободной энергии смешения в тройной системе.

Таким образом, на примере системы ПУ–ПС продемонстрировано, что путем подбора совмещающих добавок можно получить взаимопроникающие полимерные системы от совместимых до частично совместимых с кардинально различными свойствами. При этом в большинстве случаев наблюдаемые эффекты связаны с неравновесной компатibilизацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipatov Y.S. // Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
2. 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.

3. Song M., Hourston D.J., Schafer F.-U. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 79. № 5. P. 1958.
4. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Babkina N.V. // *J. Polym. Mater.* 2001. V. 18. № 2. P. 201.
5. Alekseeva T.T., Lipatov Yu.S., Babkina N.V. // *Macromol. Symp.* 2001. V. 164. № 2. P. 91.
6. Lipatov Y.S., Khramova T.S., Sergeeva L.M., Karabanova L.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1977. V. 15. № 2. P. 651.
7. Shilov V.V., Lipatov Y.S., Karabanova L.V. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. № 10. P. 3083.
8. Song M., Hourston D.J., Schafer F.-U. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 13. P. 5773.
9. Hourston D.J., Song M., Schafer F.-U., Pollock H.M., Hammiche A. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 10. P. 4769.
10. Beckman E.J., Karasz F.E., Porter R.S., MacKnight W.J., Van Hunsel J., Koningsveld R. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 4. P. 1193.
11. Hourston D.J., Song M., Hammiche A., Pollock H.M., Reading M. // *Polymer*. 1997. V. 38. № 1. P. 1.
12. Pang Y.X., Jia D.M., Hu H.J., Hourston D.J., Song M. // *Polymer*. 2000. V. 41. № 1. P. 357.
13. Алексеева Т.Т., Грицук С.И., Липатов Ю.С. // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 3. С. 461.
14. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
15. Paul D.R., Newman S. *Polymer Blends*. New York: Acad. Press, 1978.

Interphase Region in Compatibilized Interpenetrating Networks Based on Polyurethane and Polystyrene

T. T. Alekseeva, Yu. S. Lipatov, and N. V. Yarovaya

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

Abstract—Relaxation transitions occurring in interpenetrating polymer networks based on a network polyurethane (PU) and a linear polystyrene (PS) in the presence of compatibilizing additives (ethylene glycol monomethacrylate, oligo(urethane dimethacrylate), oligo(butadienediol) rubber, and oleic acid) were studied by DSC. An analysis of temperature transitions and heat capacity increments estimated by DSC, as well as calculated fractions of the interphase region, showed that compatibilization leads to a rise in the fraction of the interphase region. The latter parameter depends on the ratio of components, the concentration of compatibilizer, and the kinetic conditions for the formation of interpenetrating polymer networks. The addition of ethylene glycol monomethacrylate results in the most efficient compatibilization, as evidenced by formation of a stable single-phase system (this follows from existence of a single temperature transition) throughout the studied ranges of concentration and composition.