

УДК 541.64:536.7

**ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ  
В ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ  
НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИУРЕТАНА  
И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,  
СОДЕРЖАЩИХ ХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ И ХРОМА**

© 2008 г. Л. Ф. Косянчук, Н. В. Бабкина, Н. В. Яровая, Н. В. Козак, Ю. С. Липатов

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

Поступила в редакцию 19.02.2007 г.

Принята в печать 26.09.2007 г.

Методами ДСК и ДМА изучено фазовое разделение в ходе формирования разных составов полу-взаимопроникающих полимерных сеток на основе сшитого ПУ и линейного ПММА, содержащих 1 мас. % хелатов железа, меди, хрома. Показано, что введение  $\beta$ -дикетонатов железа и меди в отличие от хелата хрома в полуваизомприникающих полимерных сетках ПУ : ПММА состава 50 : 50 приводит к торможению фазового разделения вследствие высоких скоростей образования ПУ и ПММА и возникновения комплексов хелатов с обоими компонентами смеси на межфазной границе. Более полное фазовое разделение в металлоксодержащих полуваизомприникающих полимерных сетках ПУ : ПММА состава 70 : 30 происходит вследствие противоположного влияния химической кинетики и процессов комплексообразования. При этом преобладают последние и нивелируется влияние типа иона металла в хелате, преимущественно взаимодействующего с ПУ в смеси.

Многие бинарные несовместимые полимерные системы, сформированные *in situ* из исходных совместимых компонентов, термодинамически неравновесны вследствие незавершенности в них фазового разделения из-за кинетических причин и диффузионных ограничений. При прохождении в исследуемых системах химических реакций с образованием полимеров значительно увеличивается вязкость и снижается подвижность полимерных цепей. Фазовое разделение, начинаяющееся из однофазных смесей исходных и како-то части образующихся высокомолекулярных компонентов, происходит на ранних стадиях реакции [1] при невысокой вязкости и в силу перечисленных выше причин будет неполным, а система – неравновесной. Системы состоят из двух выделившихся фаз и межфазной области между ними. Данная область может быть рассмотрена как область, в которой сохранена структура системы до начала фазового разделения и которая является неравновесной.

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

Проблема совместимости в многокомпонентных полимерных системах, полученных реакционным формированием (взаимопроникающие полимерные сетки – ВПС), несмотря на многочисленные публикации в течение последних 10–15 лет, остается актуальной и до настоящего времени. Введение совмещающих добавок (привитых и блок-сополимеров, состоящих из фрагментов полимерных смесей, различных низкомолекулярных и олигомерных соединений, способных к химическому и(или) донорно-акцепторному взаимодействию с компонентами смеси [2–6]) способствует усилению взаимодействия на межфазной границе [7] и тем самым стабилизации таких систем, что выражается в росте межфазной области из-за торможения микрофазового разделения в ходе реакции.

Известно [8], что хелаты многих металлов относятся к веществам, способным к сильному донорно-акцепторному (специфическому) взаимодействию с соединениями, содержащими донорные группы. В связи с этим мы попытались использовать хелаты ( $\beta$ -дикетонаты) железа,

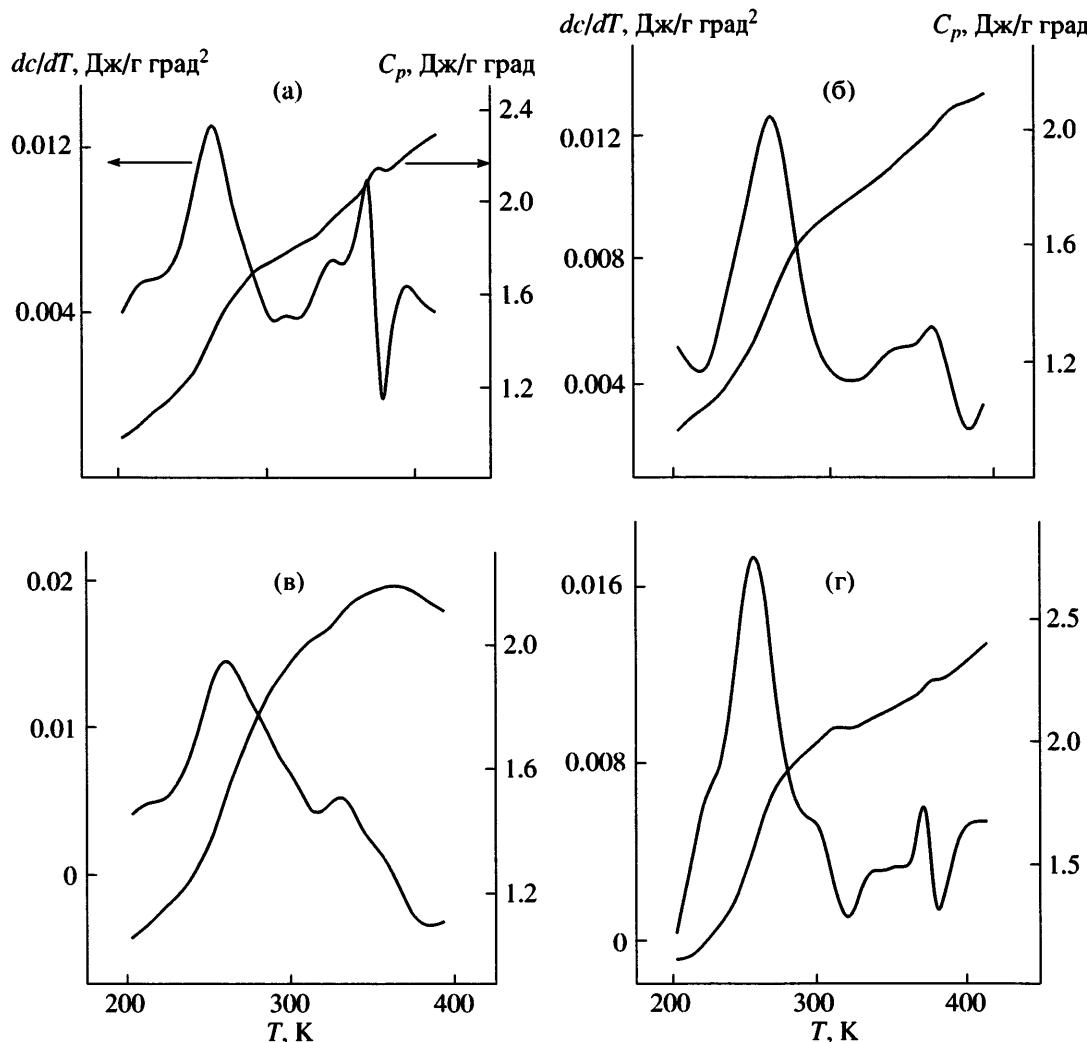


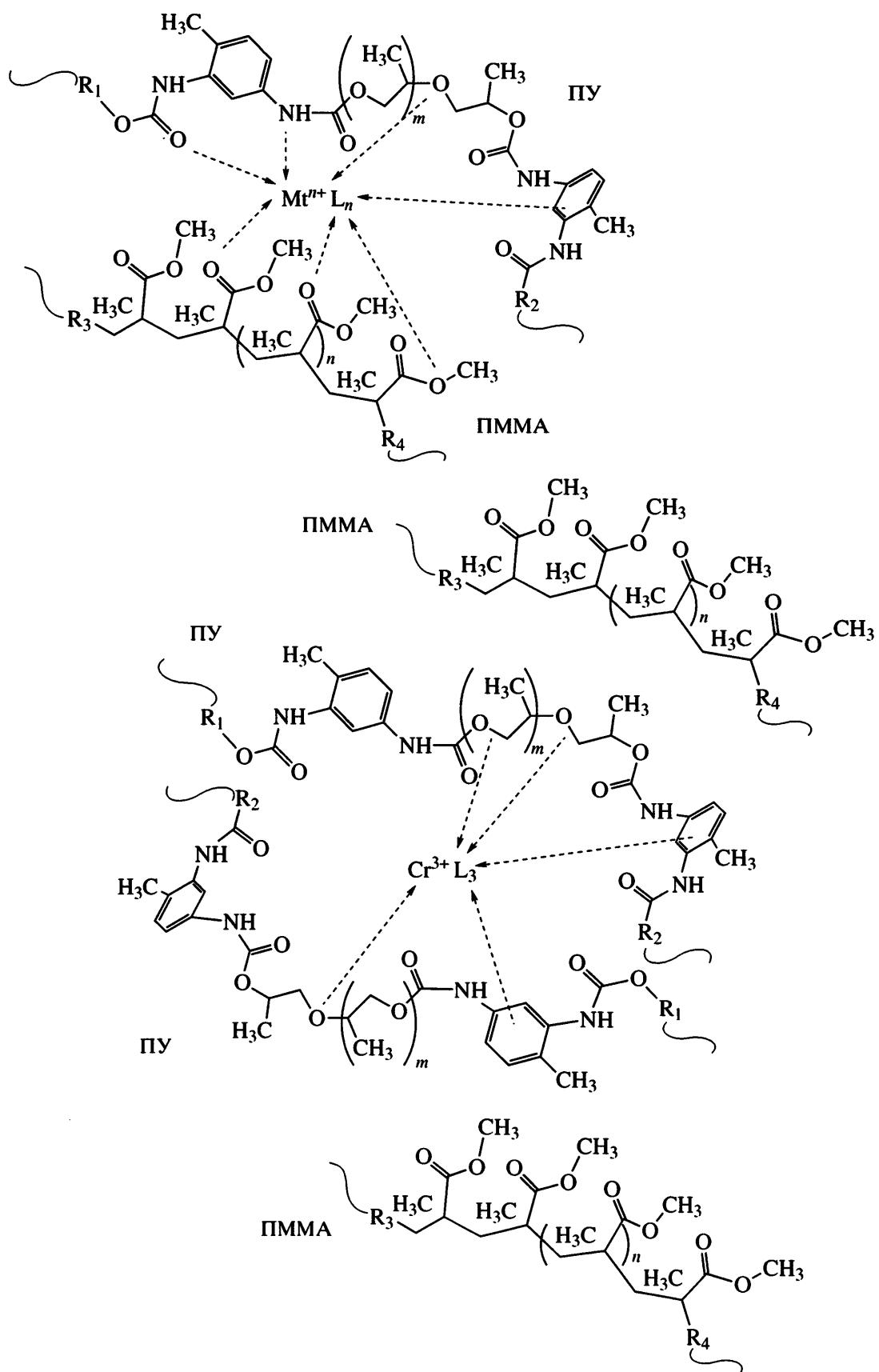
Рис. 1. Интегральные и дифференциальные температурные зависимости теплоемкости полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % без (а) и с 1 мас. %  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$  (б),  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  (в) и  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  (г).

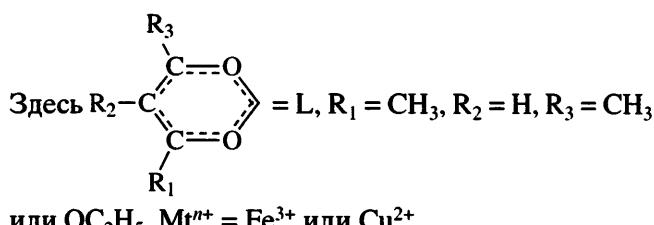
хрома, меди в качестве возможных компатибилизаторов при формировании полу-ВПС на основе сшитого ПУ и линейного ПММА состава 50 : 50 мас.%. Ранее было показано [9, 10], что присутствие  $\beta$ -дикетонатов различных металлов влияет на фазовое разделение системы по-разному. Причины такого влияния состоят в изменении кинетики формирования полу-ВПС в присутствии хелатов разных металлов, а также в проходящем в системе комплексообразовании  $\beta$ -дикетонатов металлов с компонентами полу-ВПС.

Формирование полу-ВПС состава 50 : 50 в присутствии хелатов железа и меди приводит к значительному росту скорости реакций образования ПУ и ПММА [9].  $\beta$ -Дикетонаты железа и меди в полу-ВПС формируют комплексы с полярными

группами обоих компонентов в местах расположения хелатов металлов на межфазной границе [10]. Оба указанных фактора способствуют расширению межфазной области. Напротив, взаимодействие  $\beta$ -дикетоната хрома в полу-ВПС происходит преимущественно с полиэфирной составляющей ПУ, так что скорость образования обоих компонентов полу-ВПС снижается. Хотя существенных изменений доли межфазной области не наблюдалось [9, 10], тем не менее, согласно рентгенографическим данным, уровень гетерогенности такой системы растет [11].

Схематическое изображение комплексов  $\beta$ -дикетоната железа, меди, хрома в полу-ВПС состава 5 : 50 приведено ниже.





или  $OC_2H_5$ ,  $M^{n+} = Fe^{3+}$  или  $Cu^{2+}$ .

Особенности процессов комплексообразования хелат–полимерная матрица могут быть обусловлены различием электронной конфигурации центральных ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  в хелате, а также соотношением и типом электронодонорных групп, способных взаимодействовать с хелатами. Разные электронные конфигурации  $Fe^{3+}(d^5)$ ,  $Cu^{2+}(d^9)$ ,  $Cr^{3+}(d^3)$  вероятно приводят к различию в комплексообразующей способности и геометрии образующихся комплексов, а соотношение электронодонорных групп – к образованию координационных связей с обоими или предпочтительно одним из компонентов смеси.

Для более полного представления о поведении ВПС в присутствии хелатов металлов целесообразно исследовать формирование таких систем при варьировании их состава, так как можно полагать, что в зависимости от соотношения компонентов смеси хелаты металлов будут по-разному влиять на макросвойства исследуемых полу-ВПС и их фазовую структуру.

Для этой цели в настоящей работе изучены теплофизические и вязкоупругие свойства полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %, не содержащих и содержащих 1 мас. % ацетилацетонатов железа, хрома, этилацетоацетата меди. Проведено сопоставление результатов с такими же данными для полу-ВПС состава 50 : 50.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ и линейного ПММА. Полиуретан готовили на основе макродиизоцианата, синтезированного из олигоокси-пропиленгликоля с  $M = 1000$  и толуилендиизоцианата (смесь 2,4-, 2,6-ТДИ в соотношении 65 : 35) при соотношении 1 : 2, сшиватель 1,1,1-триметилолпропан. В реакционную смесь вводили ММА с растворенным в нем инициатором 2,2-азо-бис-бутиронитрилом, концентрация которого 0,005 моль/л. В исходную реакционную смесь вводили ацетилацетонаты железа  $Fe(AcAc)_3$ , хрома  $Cr(AcAc)_3$  и

этилацетоацетат меди  $Cu(eAcAc)_2$  в количестве 1 мас. % при перемешивании до полного растворения. Совместные реакции полиприсоединения ПУ и свободнорадикальной полимеризации ММА проводили при 333 К.

Для исследования образцов методами ДСК и динамического механического анализа (DMA) их формировали между двумя параллельно расположеными стеклянными пластинами на лавсановых подложках с использованием силиконовых ограничителей. Отверждение проводили при 333 К в течение 72 ч с последующим вакуумированием и высушиванием пленок до постоянной массы.

Теплофизические исследования осуществляли с помощью дифференциального сканирующего калориметра на диатермической оболочке в интервале 133–473 К, скорость нагревания 2 К/мин.

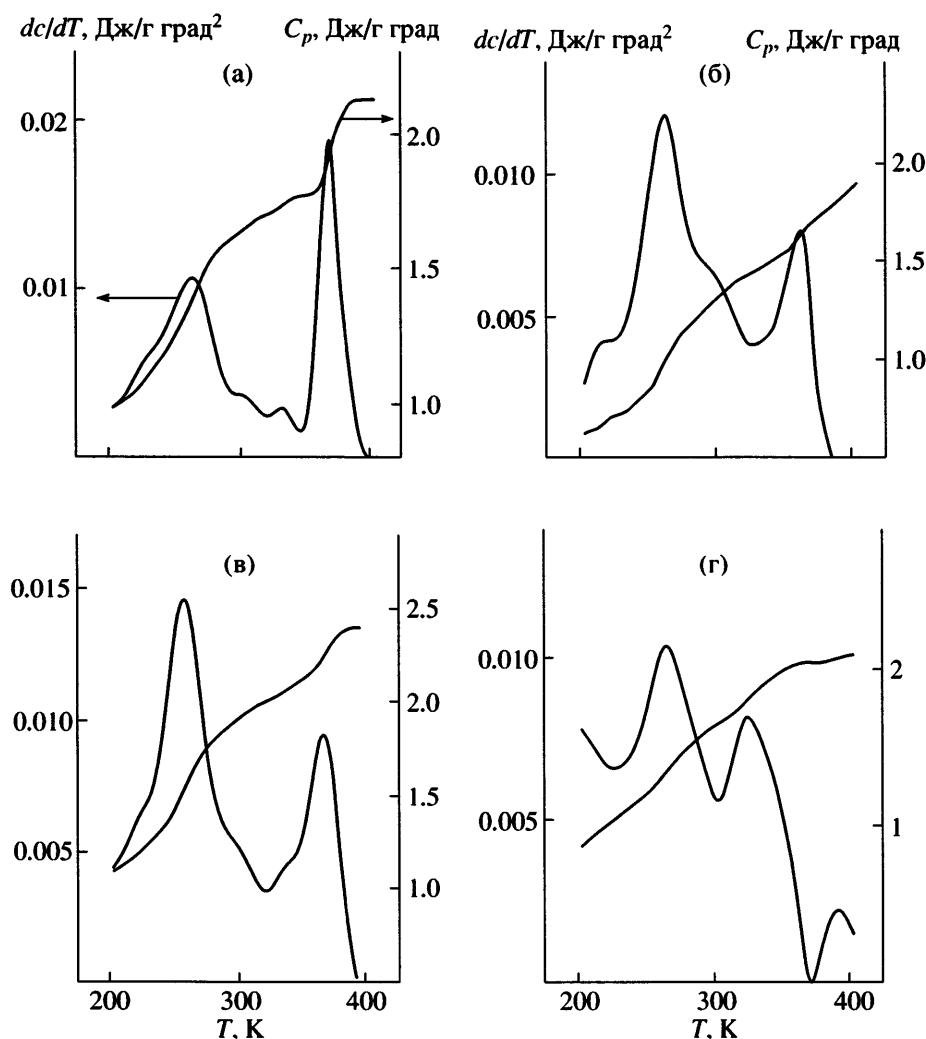
Для изучения вязкоупругих свойств использовали метод DMA. Измерение динамических механических характеристик проводили на частотном релаксометре при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц в интервале 200–470 К. Из температурной зависимости механических потерь определяли значения температуры стеклования  $T_c$  (по максимуму  $\tg \delta$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Теплофизические свойства

Разные условия формирования полу-ВПС (изменение соотношения исходных компонентов и введение в исходную реакционную смесь хелатов железа, хрома, меди) сказываются на их теплофизическому поведении.

На рис. 1 и 2 приведены дифференциальные и интегральные температурные зависимости теплоемкости для чистых и содержащих  $\beta$ -дикетонаты железа, меди, хрома полувзаимоприникающих полимерных сеток ПУ : ПММА состава 70 : 30 мас. % (рис. 1) и 50 : 50 мас. % (рис. 2). Видно, что все термограммы имеют по два скачка теплоемкости, что свидетельствует о двухфазности всех исследуемых полу-ВПС. Определенные из этих зависимостей скачки теплоемкости  $\Delta C_p$  и температуры стеклования  $T_c$  приведены в табл. 1. Из нее следует, что введение  $\beta$ -дикетонатов железа, хрома, меди по-разному сказывается на по-



**Рис. 2.** Интегральные и дифференциальные температурные зависимости теплоемкости полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % без (а) и с 1 мас. %  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$  (б),  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  (в) и  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  (г).

ложении  $T_c$  и  $\Delta C_p$  обеих фаз полу-ВПС двух составов.

Температура стеклования фазы, обогащенной ПУ, падает в содержащих хелаты металлов полу-ВПС обоих составов в ряду  $\beta$ -дикетонатов металлов  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3 < \text{Cu}(\text{eAcAc})_2 < \text{Cr}(\text{AcAc})_3$ . При этом  $T_c$  фазы, обогащенной ПУ, в железосодержащих полу-ВПС выше, чем  $T_c$  этой же фазы чистых полу-ВПС, а соответствующие  $T_c$  меди- и хромсодержащих – ниже, но все  $T_c$  выше, чем  $T_c$  чистого ПУ.

Анализ изменения  $T_c$  фазы, обогащенной ПММА, при введении хелатов металлов в полу-ВПС обоих составов показал, что наблюдается значительное падение  $T_c$  в железосодержащих полу-ВПС и некоторое повышение этой температуры

при введении  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$  и  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ . При этом  $T_c$  фазы, обогащенной ПММА, во всех полу-ВПС ниже, чем  $T_c$  чистого ПММА.

Из таблицы также следует, что  $\Delta C_p$  обеих фаз во всех полу-ВПС ниже  $\Delta C_p$  соответственно чистых ПУ и ПММА. При этом в полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % скачок теплоемкости фазы, обогащенной ПУ, при введении хелатов падает, а в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % растет по сравнению с соответствующими исходными полу-ВПС. Причины такого поведения неясны.

Что касается  $\Delta C_p$  фазы, обогащенной ПММА, то в металлокомплексных системах скачок теплоемкости ниже  $\Delta C_p$  как для исходных полу-ВПС соответствующих составов, так и для чистого ПММА. При этом  $\Delta C_p$  фазы, обогащенной

Таблица 1. Термофизические характеристики полу-ВПС

Состав ВПС ПУ : ПММА, %	Хелат металла	$T_c$ , К	$\Delta C_p$ , Дж/г К	$1 - F$
100 : 0 0 : 100 50 : 50  70 : 30	—	258/-	0.62/0	—
	—	-/373	-/0.35	—
	—	268/370	0.35/0.31	0.32
	Fe(AcAc) <sub>3</sub>	273/333	0.18/0.28	0.53
	Cu(eAcAc) <sub>2</sub>	263/368	0.30/0.17	0.48
	Cr(AcAc) <sub>3</sub>	260/363	0.35/0.29	0.34
	—	263/367	0.42/0.16	0.37
	Fe(AcAc) <sub>3</sub>	266/331	0.60/0.11	0.16
	Cu(eAcAc) <sub>2</sub>	260/365	0.48/0.12	0.31
	Cr(AcAc) <sub>3</sub>	259/369	0.49/0.10	0.31

Примечание. В числителе – для фазы, обогащенной ПУ, в знаменателе – для фазы, обогащенной ПММА.

ПММА, в полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % выше, чем в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %, что может быть связано с большим содержанием ПММА в смеси.

О степени разделения системы мы судили по доле межфазной области, которую оценивали, пользуясь приближением Фрида [12]

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

где  $W_1$ ,  $W_2$  – общие массовые доли компонента;  $\Delta C_{p1}$ ,  $\Delta C_{p2}$  – скачки теплоемкости выделившихся

фаз;  $\Delta C_{p1}^0$ ,  $\Delta C_{p2}^0$  – скачки теплоемкости индивидуальных компонентов. Полученные данные приведены в табл. 1. Как видно, влияние одних и тех же хелатов металлов на фазовое разделение полу-ВПС разных составов различно. Так, если введение Fe(AcAc)<sub>3</sub> в полу-ВПС состава ПУ : ПММА = 50 : 50 тормозит этот процесс и выражается в росте межфазной области по сравнению с ее долей в чистой полу-ВПС такого состава [8, 9], то присутствие такого же количества  $\beta$ -дикетоната железа в полу-ВПС состава 70 : 30 приводит к более полному фазовому разделению (до-

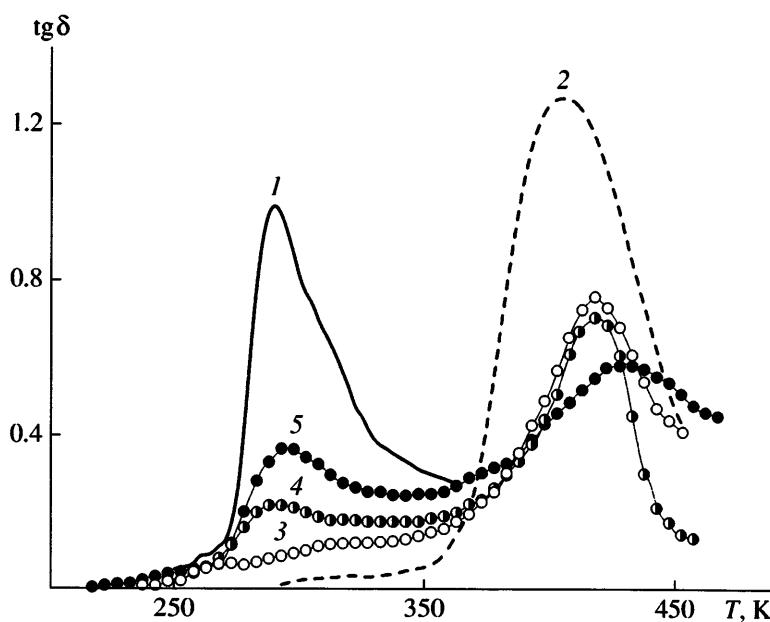


Рис. 3. Температурные зависимости механических потерь  $\text{tg}\delta$  для сетчатого ПУ (1), линейного ПММА (2) и полу-ВПС состава 30 : 70 (3), 50 : 50 (4) и 70 : 30 мас. % (5).

**Таблица 2.** Параметры релаксационных переходов для исходных и модифицированных хелатами металлов полу-ВПС на основе ПУ и ПММА

ПУ : ПММА, мас. %	Хелат металла	$T_c$ , К		$\operatorname{tg} \delta_{\max}$		$S_m$
		ПУ	ПММА	ПУ	ПММА	
100 : 0 0 : 100 30 : 70 50 : 50 70 : 30	—	290	—	1.0	—	—
	—	—	405	—	1.23	—
	—	—	415	—	0.75	—
	—	290	418	0.23	0.73	32
	Fe(AcAc) <sub>3</sub>	298	385	0.21	1.09	43
	Cu(eAcAc) <sub>2</sub>	280	412	0.22	1.13	76
	Cr(AcAc) <sub>3</sub>	293	413	0.31	0.50	34
	—	290	425	0.36	0.59	22
	Fe(AcAc) <sub>3</sub>	295	370	0.25	0.90	7
	Cu(eAcAc) <sub>2</sub>	305	420	0.26	0.90	10
	Cr(AcAc) <sub>3</sub>	290	370	0.59	0.34	11

ля межфазной области падает с 0.37 для чистой до 0.16 для железосодержащей полу-ВПС).

Если введение Cu(eAcAc)<sub>2</sub> в полу-ВПС состава ПУ : ПММА = 50 : 50 также тормозит фазовое разделение, но в меньшей степени по сравнению с железосодержащей полу-ВПС такого же состава, то его присутствие в полу-ВПС состава 70 : 30 практически не влияет на фазовое разделение.

Хромсодержащие полу-ВПС обоих составов ведут себя примерно одинаково. Доля межфазной области в полу-ВПС состава 50 : 50 практически не меняется, а в смеси состава 70 : 30 падает по сравнению с соответствующими чистыми полу-ВПС.

Таким образом, по влиянию на степень фазового разделения в полу-ВПС разных составов хелатные соединения можно расположить в ряд Cr(AcAc)<sub>3</sub> < Cu(eAcAc)<sub>2</sub> < Fe(AcAc)<sub>3</sub>, что хорошо согласуется с полученными ранее [12] данными ЭПР-исследований с применением парамагнитного зонда, где наблюдалась та же тенденция изменения электронно-спиновых параметров комплексного парамагнитного зонда.

#### Вязкоупругие свойства

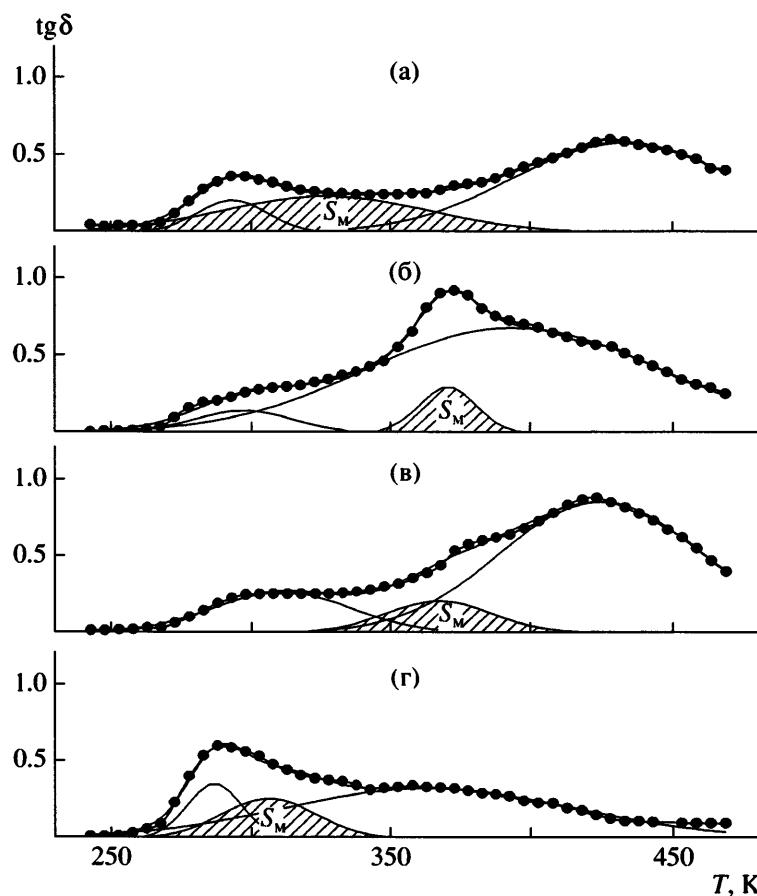
Динамические механические исследования подтверждают двухфазность полувзаимопроникающих полимерных сеток ПУ-ПММА. Из рис. 3, на котором приведены температурные зависимости механических потерь для исходных полиме-

ров (сетчатого ПУ и линейного ПММА) и полученных на их основе полу-ВПС с соотношением компонентов 30 : 70, 50 : 50 и 70 : 30 мас. %, видно, что для полу-ВПС характерно существование двух релаксационных переходов, при этом  $T_c$  и высота релаксационного максимума (максимума  $\operatorname{tg} \delta$ ) для каждой из составляющих фаз определяются составом полу-ВПС (табл. 2). Для системы ПУ : ПММА = 30 : 70 мас. % релаксационный переход, соответствующий ПУ-фазе, выражен слабо и проявляется на зависимости  $\operatorname{tg} \delta(T)$  в виде плеча (рис. 3, кривая 3).

В настоящей работе изучено вязкоупругое поведение полу-ВПС, содержащих 1 мас. % ацетилацетоната железа, этилацетоацетаната меди и ацетил-ацетоната хрома для ПУ : ПММА = 70 : 30 мас. %, температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для которых представлены на рис. 4. Для анализа и сопоставления результатов приведены также аналогичные зависимости для полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % (рис. 5), полученные ранее [8].

Из рис. 4 и 5 следует, что металлоксодержащие полу-ВПС обоих составов – двухфазные системы. Однако введение хелатов металлов существенно изменяет их релаксационное поведение по сравнению с исходными образцами полу-ВПС в зависимости от типа используемого  $\beta$ -дикетоната.

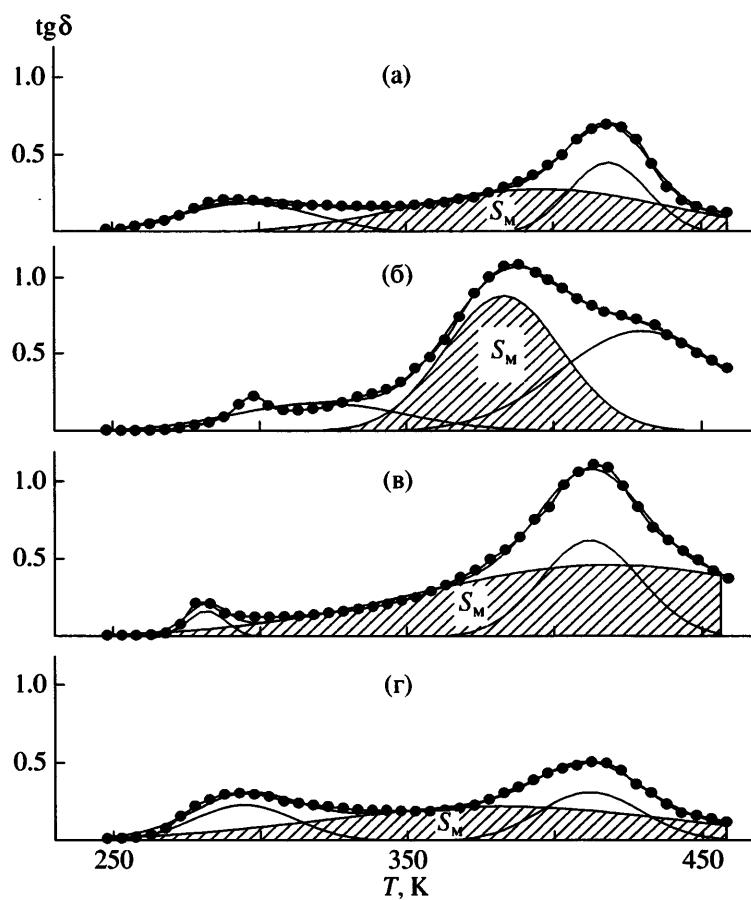
Из рис. 4 видно, что введение 1 мас. % Fe(AcAc)<sub>3</sub> и Cu(eAcAc)<sub>2</sub> в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % приводит к расширению максимума



**Рис. 4.** Температурные зависимости механических потерь  $\text{tg}\delta$  для полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %, формирующихся без хелата металла (а) и в присутствии 1 мас. %  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  (б),  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$  (в) и  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  (г). Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретическое разложение релаксационных кривых по распределению Гаусса,  $S_m$  – площадь промежуточного максимума.

механических потерь, несимметричности его формы и возрастанию  $\text{tg}\delta_{\max}$  в области релаксационного перехода, соответствующего ПММА-составляющей (рис. 4б, 4в). Это указывает на проявление дополнительных релаксационных процессов в рассматриваемой области. Для полу-ВПС, содержащей  $\beta$ -дикетонат железа, наблюдается также значительное смещение  $\text{tg}\delta_{\max}$  в область более низких температур (рис. 4б, табл. 2). Такие изменения зависимости  $\text{tg}\delta(T)$  в области релаксационного перехода для фазы, обогащенной ПММА, имеют место и для железо- и медьсодержащих полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % (рис. 5б, 5в, табл. 2). Следует отметить, что значительное снижение  $T_c$ , соответствующей высокотемпературному релаксационному переходу, для железосодержащих полу-ВПС обоих составов подтверждается также данными ДСК (табл. 1).

В то же время релаксационный переход, соответствующий ПУ-составляющей, для железо- и медьсодержащих полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % становится менее интенсивным (рис. 4б, 4в) по сравнению с соответствующим максимумом для полу-ВПС, не содержащей металла (рис. 4а, табл. 2), и проявляется в виде плечеобразного повышения потерь (рис. 4б, 4в). Это свидетельствует об исключении некоторых релаксационных мод из процесса расстекловывания ПУ-фазы, возможно, в результате взаимодействия уретановых групп с хелатами железа или меди [13]. Данное предположение подтверждается также тем, что в случае введения такого же количества (1 мас. %)  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  и  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$  в процессе формирования полу-ВПС с меньшим содержанием ПУ, а именно ПУ : ПММА = 50 : 50 мас. %, релаксационный максимум, соответствующий фазе, обогащенной ПУ, становится еще менее выраженным



**Рис. 5.** Температурные зависимости механических потерь  $\text{tg}\delta$  для полу-ВПС состава 50 : 50 мас. %, формирующихся без хелата металла (а) и в присутствии 1 мас. %  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  (б),  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$  (в) и  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  (г). Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретическое разложение релаксационных кривых по распределению Гаусса,  $S_m$  – площадь промежуточного максимума.

и проявляется в очень узком интервале температур (рис. 5б, 5в).

Совершенно иной характер релаксационного поведения наблюдается для полу-ВПС, содержащих  $\beta$ -дикетонат хрома (рис. 4г и 5г). В отличие от железо- и медьсодержащих полу-ВПС, для систем с 1 мас. %  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  дополнительные релаксационные процессы наблюдаются в области расстекловывания ПУ-фазы, и число таких релаксационных мод увеличивается при повышении содержания ПУ. На это указывает возрастание  $\text{tg}\delta_{\max}$  в области релаксационного перехода фазы, обогащенной ПУ, как относительно соответствующего значения для полу-ВПС, не содержащих металла, так и при повышении содержания ПУ в полу-ВПС с  $\beta$ -дикетонатом хрома (рис. 4г и 5г, табл. 2). В то же время для хромсодержащих полу-ВПС наблюдается снижение значений

$\text{tg}\delta_{\max}$  для фазы, обогащенной ПММА, вплоть до вырождения данного перехода для системы ПУ : ПММА = 70 : 30 мас. % (рис. 4г).

Таким образом, релаксационное поведение металлоконтактирующих полу-ВПС определяется не только типом используемого  $\beta$ -дикетоната, но и соотношением компонентов в системе.

Сложный характер зависимостей  $\text{tg}\delta(T)$  для металлоконтактирующих полу-ВПС, несимметричность релаксационных максимумов (рис. 4 и 5) позволяют предположить, что релаксационные переходы в данных системах могут быть результатом наложения нескольких релаксационных процессов. В настоящей работе для анализа полученных результатов предложен способ теоретического разложения экспериментальных релаксационных кривых с помощью распределения

Гаусса. Конечно, следует учитывать формальность этого подхода. Однако он позволяет описать зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  суперпозицией максимумов [14], а функция Гаусса оперирует таким показателем, как значение ширины максимума на уровне 1/2 его высоты, который является важной относительной оценкой вклада релаксаторов в релаксационный процесс.

Для исследуемых полу-ВПС зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  может быть представлена суперпозицией трех кривых с максимумами, из которых крайние соответствуют фазам, обогащенным ПУ и ПММА, а наличие промежуточного максимума (заштрихованная область на рис. 4 и 5) может определять релаксационный переход, соответствующий межфазной области. Значение площади под максимумом потерь определяется суммарным вкладом различного типа структурных единиц в релаксационный процесс [1, 15]. Поэтому ДМА может дать способ оценки доли межфазной области в системе по величине площади промежуточного максимума  $S_m$ . Значения  $S_m$  приведены в табл. 2.

В результате оценки значений  $S_m$  для полу-ВПС, не содержащих металл и содержащих  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  и  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$  (табл. 2), показано, что введение  $\beta$ -дикетонатов железа и меди в полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % приводит к увеличению доли межфазной области ( $S_m$  изменяется с 32 до 43 и 76 соответственно), в то время как введение тех же хелатов в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %, наоборот, приводит к снижению доли межфазной области ( $S_m$  изменяется с 22 до 7 и 10 соответственно). Полученные результаты согласуются с приведенными выше расчетами величины межфазной области при использовании приближения Фрида: для железо- и медьсодержащей полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % значение  $(1 - F)$  выше, чем для исходной системы, а для полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % – ниже (табл. 1). Таким образом, анализ как теплофизических, так и вязкоупругих свойств показывает, что введение  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  и  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$  в полу-ВПС вызывает торможение микрофазового разделения для ПУ : ПММА = 50 : 50 мас. % и его увеличение для полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %.

В отличие от полу-ВПС, формирующихся в присутствии  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  и  $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$ , введение  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  практически не влияет на величину доли межфазной области в полу-ВПС состава 50 : 50

мас. %, о чём свидетельствуют значения как  $S_m$  (табл. 2), так и  $(1 - F)$  (табл. 1). При увеличении содержания ПУ-составляющей (ПУ : ПММА = 70 : 30 мас. %) введение  $\beta$ -дикетоната хрома способствует повышению микрофазового разделения в системе, на что указывает уменьшение доли межфазной области в результате расчетов  $S_m$  по данным ДМА и  $(1 - F)$  по данным ДСК.

Таким образом, расчет площади промежуточного максимума, основанный на разложении экспериментальной релаксационной кривой  $\operatorname{tg} \delta(T)$  с помощью функций Гаусса, может быть эффективным способом оценки доли межфазной области, что в свою очередь позволяет судить об уровне фазового разделения в полимерной двухфазной системе.

Проведенные исследования показали, что в зависимости от соотношения ПУ и ПММА в смеси влияние на фазовое разделение хелатов железа и меди меняется на противоположное, тогда как влияние  $\beta$ -дикетоната хрома нечувствительно к изменению состава полу-ВПС. Для медь- и железосодержащих полу-ВПС состава ПУ : ПММА = 50 : 50 мас. % доля межфазной области выше, а в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % ниже доли межфазной области соответствующих чистых полу-ВПС. Для хромсодержащих полу-ВПС обоих составов фазовое разделение практически не меняется.

Для объяснения полученных данных были привлечены результаты исследований кинетики формирования полу-ВПС обоих составов, не содержащих и содержащих хелаты железа, меди, хрома, а также данные по комплексообразованию этих хелатов с компонентами смеси [12].

Известно [1], что фазовое разделение в несовместимых ВПС происходит в неравновесных условиях и определяется скоростями образования их составляющих. Высокие скорости и, следовательно, быстрое нарастание вязкости системы оказывают тормозящее действие на фазовое разделение. Напротив, медленные реакции должны приводить к более полному фазовому разделению.

Образование координационных связей хелатов металлов с обоими компонентами полу-ВПС также способствует торможению фазового разделения, а взаимодействие  $\beta$ -дикетонатов метал-

лов только с одним из составляющих полу-ВПС, наоборот, приводит к большему разделению смеси [10, 13].

С этих позиций понятны незначительные изменения процессов фазового разделения в хромсодержащих полу-ВПС обоих составов. Преимущественное связывание  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  С–О–С-групп ПУ, а также меньшие скорости полимеризации MMA и уретанообразования в полу-ВПС в присутствии этого хелата по сравнению со скоростями подобных реакций в исходных полу-ВПС могут быть причинами малых изменений в значениях долей межфазной области.

Более сложная картина наблюдается в железо- и медьсодержащих полу-ВПС обоих составов. С одной стороны, при формировании таких ВПС состава 70 : 30 наблюдается еще больший рост скоростей образования ПУ и ПММА по сравнению со скоростями этих реакций в полу-ВПС состава 50 : 50 [12], что должно было бы привести к торможению микрофазового разделения. С другой стороны, было показано [13], что в изученных системах координационное связывание хелатов всех металлов предпочтительно происходит с гликолевыми фрагментами ПУ. Образование таких комплексов в противоположность кинетическим факторам должно способствовать фазовому разделению в железо- и медьсодержащих полу-ВПС состава 70 : 30. Данные табл. 1 и 2 о снижении доли межфазной области в этих системах свидетельствуют о превалирующей роли процессов комплексообразования над кинетикой формирования указанных смесей.

Таким образом, полученные результаты показали эффект торможения фазового разделения в железо- и медьсодержащих и практически неизменную долю межфазной области в хромсодержащих полу-ВПС состава 50 : 50. Это обусловлено синергизмом кинетики формирования таких полу-ВПС и процессов комплексообразования хелатов железа, меди и хрома с компонентами смеси. При увеличении доли ПУ в железо-и медьсодержащих полу-ВПС состава 70 : 30 происходит более полное разделение системы вследствие противоположного влияния химической кинетики и процессов комплексообразования. При этом

существенна роль последних при нивелировании типа иона металла в хелате, который предпочтительно взаимодействует с ПУ-компонентом полу-ВПС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipatov Yu.S. Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
2. Houston D.J., Schafer F.U. // IPNs Around the Woorld. Science and Engineering / Ed. by S.C. Kim, L.H. Sperling. New York: Wiley, 1997.
3. Hsieh K.H., Han J.L., Yu C.T., Fu S.C. // Polymer. 2001. V. 42. № 6. P. 2491.
4. Chen C.H., Chen W.J., Chen M.H., Li Y.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 5. P. 1977.
5. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Kosyanchuk L.F., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // Polymer. 1999. V. 46. № 25. P. 7083.
6. Alekseeva T.T., Lipatov Yu.S., Babkina N.V., Grishchuk S.I., Yarovaya N.V. // Polymer. 2005. V. 46. № 2. P. 319.
7. Lipatov Ju.S. Polymer. Reinforcement. Toronto: Chem. Tech. Publ., 1995.
8. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов. Киев: Наукова думка, 1983.
9. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Бабкина Н.В., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я., Антоненко О.И. // Докл. НАН Украины. 2005. № 7. С. 134.
10. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Козак Н.В., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 616.
11. Козак Н.В., Низельский Ю.Н., Косянчук Л.Ф., Несчин С.Д. // Теорет. и эксперим. химия. 2005. Т. 41. № 4. С. 252.
12. Fried J.R. Thesis. Univ. of Massachusetts, 1976.
13. Косянчук Л.Ф., Козак Н.В., Антоненко О.И., Менжерес Г.И., Липатов Ю.С. // Теорет. и эксперим. химия. 2006. Т. 42. № 6. С. 351.
14. Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Несторов А.Е., Антоненко О.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1549.
15. Chang M.C.O., Thomas D.A., Sherling L.H. // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 8. P. 1627.

## Phase Separation in Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Crosslinked Poly(urethane) and Linear Poly(methyl methacrylate) Containing Iron, Copper, and Chromium Chelates

L. F. Kosyanchuk, N. V. Babkina, N. V. Yarovaya, N. V. Kozak, and Yu. S. Lipatov

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

*e-mail: todos@ukrpack.net*

**Abstract**—Phase separation that occurs during formation of semi-interpenetrating polymer networks of various compositions based on crosslinked poly(urethane) and linear poly(methyl methacrylate) containing 1 wt % iron, copper, and chromium chelates has been studied by the methods of DSC and DMA. It has been shown that, in contrast to chromium chelates, the incorporation of iron and copper  $\beta$ -diketonates into the semi-interpenetrating polymer networks (PU : PMMA = 50 : 50) causes retardation of phase separation owing to high rates of poly(urethane) and poly(methyl methacrylate) formation and appearance of chelate complexes with both blend components at the interface. A more complete phase separation in metal-containing semi-interpenetrating polymer networks (PU : PMMA = 70 : 30) is associated with the fact that chemical kinetics and complexation processes act in opposite directions. The latter processes prevail, and the influence of the type of metal ion in a chelate that predominantly interacts with PU in the blend is diminished.