

УДК 541.64:536.7:542.952

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

© 2008 г. Н. В. Бабкина, Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева,
Л. А. Сорочинская, Ю. И. Дацюк

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

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Принята в печать 22.11.2007 г.

Методом динамического механического анализа изучены вязкоупругие свойства последовательных полувзаимопроникающих полимерных сеток, полученных путем набухания сетчатого полиуретана в различных мономерах (бутилметакрилате, стироле) с последующей их полимеризацией в полиуретановой матрице. Обнаружено, что релаксационное поведение изученных систем и степень сегрегации компонентов зависят от M_c полиуретановой матрицы вследствие изменения ММ полиэфирного блока. Совместимость компонентов в последовательных полувзаимопроникающих полимерных сетках существенно возрастает при ограничении внутрисеточного пространства в полиуретановой матрице.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) – уникальный тип гетерогенных полимерных смесей, в процессе формирования которых происходит микрофазовое разделение вследствие термодинамической несовместимости компонентов [1–5]. Проблема повышения и регулирования совместимости в ВПС многие годы является актуальной и, судя по количеству публикаций, продолжает вызывать большой научный интерес специалистов в области химии и физики полимеров. Для химиков такой интерес связан с поиском новых способов достижения существенных качественных изменений в свойствах образующегося полимерного материала при незначительных изменениях состава или условий формирования смеси. Это позволяет получать новые композиционные материалы с необходимыми свойствами. Интерес физиков вызван возможностью получения дополнительной информации либо для подтверждения и расширения уже существующих представлений о механизме фазового разделения в ВПС [5], либо для разработки новых теорий.

E-mail: todos@ukrpack.net (Бабкина Наталия Валентиновна).

Ранее было показано, что уровень фазового разделения в ВПС зависит от химической природы составляющих компонентов и их соотношения в системе, температуры отверждения, концентрации катализатора, инициатора и сшивающего агента [6–9]. Значительного повышения совместимости можно достичь при модификации ВПС совмещающими добавками, действие которых основано на их способности не только к физическому, но и к химическому взаимодействию на межфазной границе с двумя полимерами [10, 11].

Известно, что ВПС можно синтезировать двумя основными методами: при одновременном и последовательном отверждении составляющих компонентов [1–5]. Наиболее распространен метод одновременного отверждения, поскольку он позволяет в широких пределах варьировать химический состав ВПС, а также соотношение компонентов в них. Однако метод последовательного двустадийного отверждения ВПС может быть использован как эффективный способ повышения совместимости компонентов в системе [12–16].

При получении последовательных ВПС готовый сетчатый полимер (матрица) набухает в мономере с последующей его полимеризацией и образованием второй сетки другой химической при-

роды (или линейного полимера в случае последовательных полу-ВПС). Особенность таких полимерных систем состоит в том, что полимеризация мономера происходит в пространстве, ограниченном сеткой полимерной матрицы. Между цепями обоих полимеров нет химического взаимодействия, что предопределяет только механическое переплетение разнородных цепей. Последовательный способ формирования ВПС предполагает образование большого числа топологических зацеплений между цепями полимерной матрицы и образующегося в ограниченном пространстве полимера, что способствует повышению совместимости компонентов. Известно, что топологическая изомерия во многом определяет физические и механические свойства полимерных сеток [4, 17].

Для оценки уровня совместимости или микрофазового разделения в полимерных смесях часто используется метод динамического механического анализа (DMA) [18, 19]. Это один из эффективных методов установления корреляций между структурой и релаксационными свойствами полимерных систем [20]. Известно, что двухфазные полимерные системы характеризуются двумя релаксационными переходами на температурной зависимости механических потерь $\text{tg}\delta$ или модуля потерь E' и соответственно двумя температурами стеклования T_c . Все это указывает на несовместимость компонентов в смеси. Установлено, что размеры фазового домена, при которых обнаруживается его стеклование, составляют не менее 15 нм [18]. Однако для эпоксидиеновых сеток, при формировании которых процесс микрофазового разделения проходит до высоких степеней завершения, на основании данных DMA-исследований зарегистрирован процесс стеклования в фазовых доменах с размерами до 6–7 нм [19]. Значит, наличие единственной T_c , зависящей от соотношения компонентов, может означать, что система либо является совместимой и однофазной, либо сохраняет двухфазное состояние, однако размеры фазовых доменов слишком малы [18].

Таким образом, переход системы с двумя релаксационными максимумами к системе с одной T_c безусловно может рассматриваться как признак улучшения совместимости компонентов. На основании этого критерия дана оценка изменения совместимости компонентов для ряда последова-

тельных ВПС под влиянием различных факторов [12–16]. Например, показано, что микрофазовое разделение в последовательных ВПС ПУ–ПС зависит от состава и степени сшивки каждого из компонентов [13]. Для ВПС ПБА–ПБМА, полученных путем набухания готовой ПБА-сетки в БМА и последующей его полимеризацией [14], показано, что к улучшению совместимости компонентов в ВПС приводит увеличение плотности сшивки в ПБА-сетке при повышении концентрации сивающего агента. Об этом свидетельствует наличие одного релаксационного перехода для ВПС на основе ПБА-сетки, для которой (согласно теории высокомодульности) значение $M_c = 2.3 \times 10^3$, в то время как для ВПС на основе более редкосшитой ПБА-сетки ($M_c = 3.1 \times 10^4$) наблюдается два релаксационных максимума. Таким образом, авторы работы [14] предполагали, что увеличение плотности сшивки ПБА-сетки способствует образованию густосшитой последовательной ВПС ПБА–ПБМА. При ее формировании основная часть сегментов ПБМА смешивается на молекулярном уровне с полимерными цепями ПБА. Для полученных таким же методом последовательных ВПС ПМА–ПММА обнаружено повышение вынужденной совместимости компонентов при возрастании степени сшивки сетки как ПМА, так и ПММА [15]. Определяющим фактором при этом является увеличение плотности сшивки сетки, формирующейся первой. Повышение совместимости компонентов отмечено и для последовательных ВПС ПВА–ПМА при увеличении степени сшивки обеих сеток [16].

Таким образом, обзор известных публикаций подтверждает, что совместимость компонентов в последовательных ВПС существенно возрастает при увеличении степени сшивки как матричной сетки, так и сетки, формирующейся в полимерной матрице. Однако традиционно для изменения плотности сшивки в сетке используют введение в процесс формирования дополнительного ингредиента – сивающего агента [12–16]. Следует заметить, что в большинстве публикаций вынужденная совместимость компонентов, т.е. связанная с образованием зацеплений, изучается на примере формирования ВПС. Однако повышение совместимости в таких системах может быть обусловлено не только ростом числа зацеплений

при ограничении пространства в матричной сетке, но и увеличением числа узлов химических сшивок в сетке, формирующейся внутри полимерной матрицы. Также нужно учитывать, что оценка совместимости компонентов в двухфазной полимерной системе, исходя из наличия двух или одного релаксационного перехода, является всего лишь качественной. Однако использование метода ДМА позволяет также дать количественную оценку уровня микрофазового разделения (или совместимости) компонентов в двухфазной полимерной системе с помощью расчета степени сегрегации α по параметрам релаксационных максимумов [21]. Полезность и эффективность вычисления α показана во многих работах, в том числе [7–11].

В настоящей работе для последовательных полу-ВПС ПУ–ПБМА и ПУ–ПС изучено влияние ограничения внутрисеточного пространства в ПУ-матрице на процесс микрофазового разделения, протекающий при формировании системы. В качестве объектов исследования выбраны именно последовательные полу-ВПС, так как это позволяет исключить влияние на совместимость компонентов образования химических сшивок в формирующемся внутри матричной сетки полимере. Для оценки уровня микрофазового разделения в последовательных полу-ВПС на основании данных метода ДМА рассчитаны значения степени сегрегации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и линейных полимеров: полибутилметакрилата (ПБМА) и ПС, в которых матричная ПУ-сетка имеет разные величины M_c , т.е. различные объемы, доступные для мономеров, в которых происходит их полимеризация.

Полу-ВПС получали при последовательном способе формирования. На первой стадии были синтезированы сетчатые ПУ на основе полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) с $M = 2000, 1000, 500$ и тризоцианатного аддукта (2,4-, 2,6-толуиленди-

изоцианата (соотношение изомеров 80 : 20 мас. %) и триметилолпропана в растворе бутилацетата) при 60°C до полного превращения функциональных групп (контролировали ИК-спектроскопией). Концентрация катализатора (дибутилоловодиаурана) 1.4×10^{-4} моль/л. Полученные ПУ-сетки вакуумировали до постоянной массы. На второй стадии в готовые ПУ-сетки вводили второй компонент при равновесном набухании последних в мономере (бутилметакрилат, стирол) с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации – ДАК и последующей полимеризацией при 60°C до полного завершения реакции (контролировали методом ИК-спектроскопии). Концентрация инициатора составляла для бутилметакрилата и стирола 2.5×10^{-2} и 5.0×10^{-2} моль/л соответственно. Использование различной концентрации инициатора связано с разной реакционной способностью мономеров.

Полимерные пленки полученных композиций изучали методом ДМА, используя релаксометр при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц. Измерения проводили в интервале $-70^{\circ}\text{C}...+200^{\circ}\text{C}$ при скорости нагревания 2 град/мин. Температуру стеклования определяли по положению максимума либо механических потерь $\text{tg}\delta$, либо модуля механических потерь E' .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При формировании последовательных ВПС объем внутрисеточного пространства, в котором происходит полимеризация мономера, существенным образом зависит от плотности сшивки полимерной сетки, образующей матрицу. Увеличение плотности сшивки сетчатого полимера сопровождается соответственно уменьшением ММ отрезков цепей между узлами сшивки M_c . Регулировать значение M_c в сетчатом полимере можно как варьируя концентрацию сшивющего агента, так и иными способами. Например, рост концентрации триола при образовании сетчатого полиуретана приводит к более значительному повы-

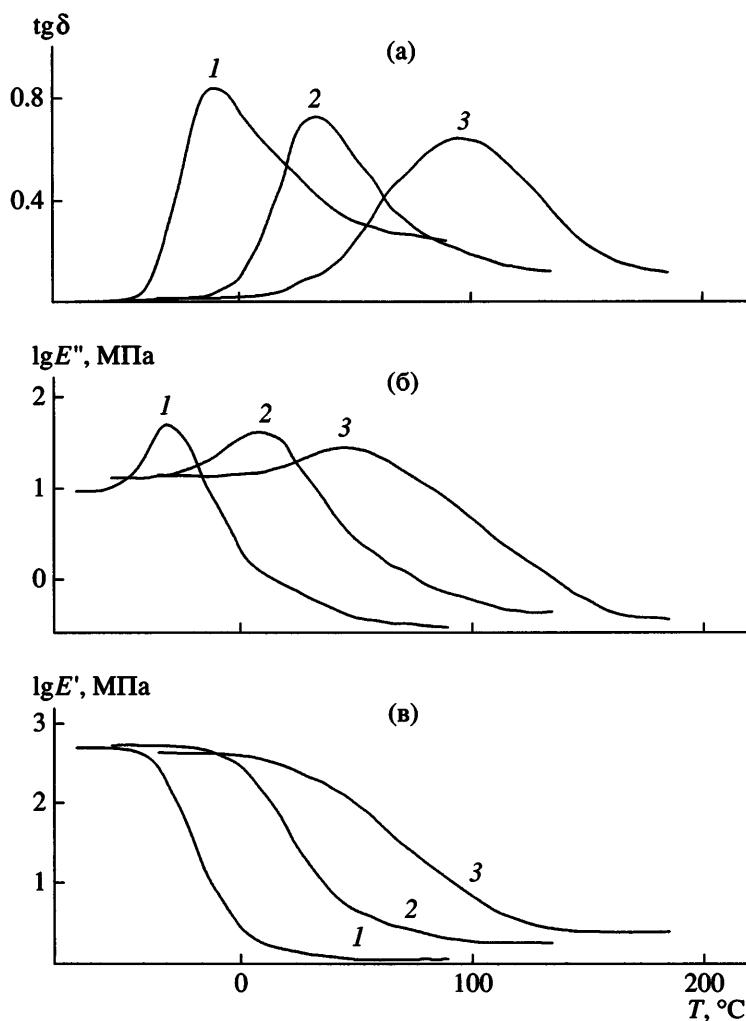


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ (а), $\lg E''$ (б) и $\lg E'$ (в) для сетчатого ПУ на основе ПОПГ с $M = 2000$ (1), 1000 (2) и 500 (3).

шению плотности сшивки, чем увеличение соотношения NCO : OH [22].

В данной работе изменение плотности сшивки в матричной ПУ-сетке достигалось изменением ММ полиэфирного блока. На рис. 1 представле-

ны температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$, E'' и E' для ПУ-сетки, полученной на основе ПОПГ $M = 2000$ (ПУ-2000), 1000 (ПУ-1000) и 500 (ПУ-500). В табл. 1 приведены значения T_c (определенные по максимумам как $\operatorname{tg}\delta$, так и $\lg E''$), $E_{\text{в.э.}}$ (значение динамического модуля упругости в области плато

Таблица 1. Параметры релаксационных характеристик и значения M_c для ПУ-сетки с различной молекулярной массой ПОПГ

Состав	T_c , °C	$\operatorname{tg}\delta_{\max}$	T_c , °C	E''_{\max} , МПа	$E_{\text{в.э.}}$, МПа	M_c
	по $\operatorname{tg}\delta(T)$		по $\lg E''(T)$			
ПУ-2000	-10	0.83	-30	1.7	1.21	7700
ПУ-1000	35	0.70	10	1.6	1.94	5500
ПУ-500	95	0.64	50	1.45	2.63	4500

Таблица 2. Параметры релаксационных переходов, состав фаз и степень сегрегации для последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА и ПУ-ПС

Состав	T_c , °C	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	T_{c1} , °C	T_{c2} , °C	$\lg E''_{1\max}$, МПа	$\lg E''_{2\max}$, МПа	Доля ПБМА* или ПС** в фазе ПУ w_1	Доля ПУ в фазе ПБМА* или ПС** w_2	α
	по $\operatorname{tg} \delta(T)$		по $\lg E''(T)$						
ПБМА	85	1.55	—	55	—	1.65	—	—	—
ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65	70	1.2	-30	50	1.1	1.5	0*	0.04*	0.22
ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41	55	0.76	14	35	1.2	1.3	0.1*	0.4*	0.04
ПУ-500 : ПБМА = 87 : 13	85	0.8	55		1.3		—	—	0
ПС	115	2.0	—	100	—	1.65	—	—	—
ПУ-2000 : ПС = 28 : 72	120	1.67	50	100	1.5	1.62	0.71**	0**	0.34
ПУ-1000 : ПС = 52 : 48	115	1.25	45	100	1.3	1.36	0.45**	0**	0.20
ПУ-500 : ПС = 76 : 24	105	0.59	70		1.25		—	—	0

* Для полу-ВПС ПУ-ПБМА и ** ПУ-ПС.

высокоэластичности) и рассчитанные значения M_c . При уменьшении ММ полиэфирного блока синхронно повышается температура стеклования сетчатого ПУ (рис. 1а, 1б, табл. 1) и растет значение $E_{\text{в.з}}$ (рис. 1в, табл. 1). Согласно кинетической теории высокоеэластичности, значение $E_{\text{в.з}}$ может быть использовано для расчета ММ отрезков цепей между узлами сшивок:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{\text{в.з}}},$$

где ρ – плотность полимера, R – универсальная газовая постоянная, T – значение абсолютной температуры. Следует отметить, что $E_{\text{в.з}}$, определенный в динамическом режиме измерений, строго говоря, не может рассматриваться как равновесный. Поэтому значения M_c , вероятно, отличаются от истинных, но могут быть использованы для относительного анализа результатов.

Для исследуемых ПУ-сеток M_c уменьшается при снижении молекулярной массы ПОПГ (табл. 1), что также согласуется с результатами расчетов M_c по методу Флори–Ренера [23]. Повышение T_c и уменьшение M_c свидетельствует об увеличении плотности сшивки ПУ-сетки при уменьшении ММ полиэфирного блока [20]. Следовательно, при получении сетчатого ПУ использование ПОПГ различной ММ позволяет регулировать плотность сшивки таким образом, что с уменьшением

ММ происходит ограничение внутристочного пространства в ПУ-матрице.

Ранее было показано, что степень равновесного набухания ПУ-сеток в мономерах бутилметакрилата или стирола, а соответственно и содержание линейного компонента (ПБМА, ПС) в последовательных полу-ВПС симбатно зависит от M_c сетчатого ПУ [23]. Увеличение плотности сшивки (уменьшение M_c) ПУ-сетки, а следовательно, уменьшение размеров ячеек внутристочного пространства, приводит к снижению содержания линейного компонента в последовательных полу-ВПС (табл. 2), что, по-видимому, должно отражаться и на их вязкоупругих свойствах.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости соответственно $\operatorname{tg} \delta$ и $\lg E''$ для последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА на основе сетчатых ПУ с различной ММ полиэфирного блока, имеющих различный состав. Для сравнения показаны аналогичные зависимости для линейного ПБМА (кривая 1) и исходных ПУ-сеток с различной молекулярной массой ПОПГ (кривая 2), на основе каждой из которых были получены последовательные полу-ВПС соответствующих составов (кривая 3).

Как видно на рис. 2, на температурных зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается один релаксационный максимум для всех полученных составов

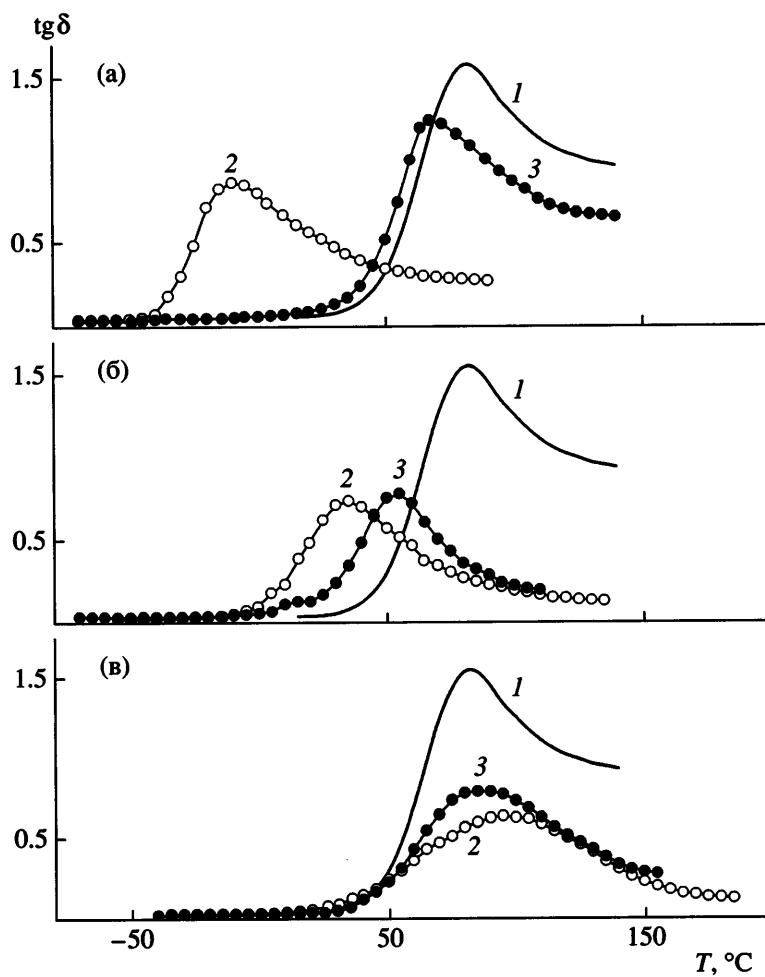


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для линейного ПБМА (1), сетчатого ПУ (2) с молекулярной массой ПОПГ 2000 (а), 1000 (б), 500 (в) и сформированных на их основе последовательных полу-ВПС (3). ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % (а), ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % (б) и ПУ-500 : ПБМА = 87 : 13 мас. % (в).

последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА (кривые 3). Однако температурная зависимость модуля потерь E'' более чувствительна к релаксационным процессам, и на рис. 3 для полу-ВПС ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % и ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % можно различить два перехода (рис. 3а, 3б, кривые 3). Значения T_c для исходных линейных полимеров и составляющих полу-ВПС (по максимумам как $\text{tg } \delta$, так и $\lg E''(T)$) приведены в табл. 2, а для ПУ – в табл. 1. Отсутствие релаксационного перехода для фазы, обогащенной ПУ, на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 2) и его низкая интенсивность на зависимости $\lg E''(T)$ (рис. 3) могут быть вызваны сокращением числа релаксационных мод, участвующих в расстекловывании ПУ-фазы, в результате пространственных ограничений.

Так как зависимость $\lg E''(T)$ более информативна, именно она будет в дальнейшем использована для анализа релаксационного поведения изучаемых объектов. Наличие двух релаксационных максимумов для последовательной полу-ВПС ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % (рис. 3а, кривая 3) свидетельствует о ее двухфазной природе, где каждая из фаз характеризуется собственной T_c . Два релаксационных перехода отмечаются и для полу-ВПС ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % (рис. 3б, кривая 3), однако явное сближение двух T_c , соответствующих каждой из фаз (табл. 2), может быть результатом увеличения совместимости компонентов в этой полу-ВПС [18].

Сделанный вывод подтверждается расчетами степени сегрегации. Степень сегрегации – относительный параметр, значения которого изменя-

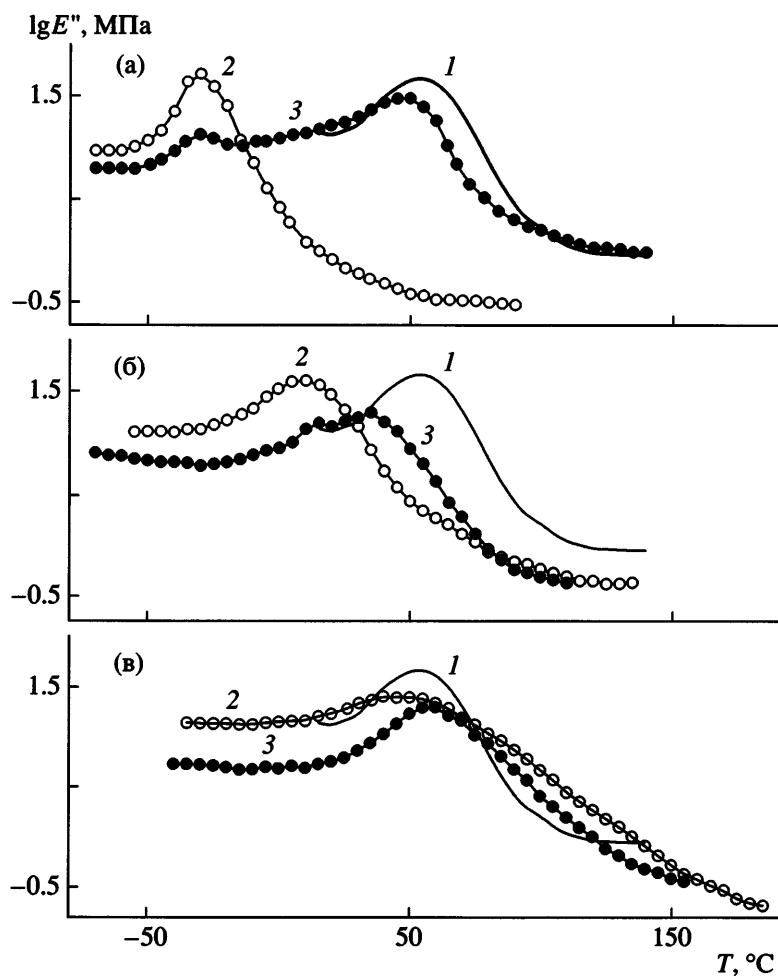


Рис. 3. Температурные зависимости $\lg E''$ для линейного ПБМА (1), сетчатого ПУ (2) с молекулярной массой ПОПГ 2000 (а), 1000 (б), 500 (в) и сформированных на их основе последовательных полу-ВПС (3) ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % (а), ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % (б) и ПУ-500 : ПБМА = 87 : 13 мас. % (в).

ются от единицы для системы с полным фазовым разделением до нуля для системы с одной T_c . Значения α для исследуемых последовательных полу-ВПС приведены в табл. 2. Существенное уменьшение параметра α для полу-ВПС ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % ($\alpha = 0.04$) по сравнению с соответствующим значением α для ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % ($\alpha = 0.22$) указывает на заметное повышение совместимости компонентов в последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА при увеличении плотности сшивки матричной ПУ-сетки.

При использовании ПУ-матрицы с еще более высокой плотностью сшивки (ПУ-500) образуется последовательная полу-ВПС ПУ-500 : ПБМА = 87 : 13 мас. %, для которой характерен один релаксационный переход (рис. 3в, кривая 3). Это может быть вызвано как повышением совместимо-

сти в системе, так и образованием в системе фазовых доменов слишком маленьких размеров. Однако близость температур стеклования исходных компонентов (ПУ-500 и ПБМА) не позволяет однозначно интерпретировать причину наличия единственного релаксационного перехода для данной полу-ВПС.

Таким образом, ограничение внутрисеточного пространства в ПУ-матрице, обусловленное изменением ММ полиэфирного блока, приводит к увеличению совместимости компонентов в последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА. Однако близость температур стеклования компонентов является серьезным препятствием при идентификации их T_c в случае термодинамической несовместимости [19]. Поэтому ДМА-исследования были проведены для полу-ВПС с большим температурным интервалом между T_c индивиду-

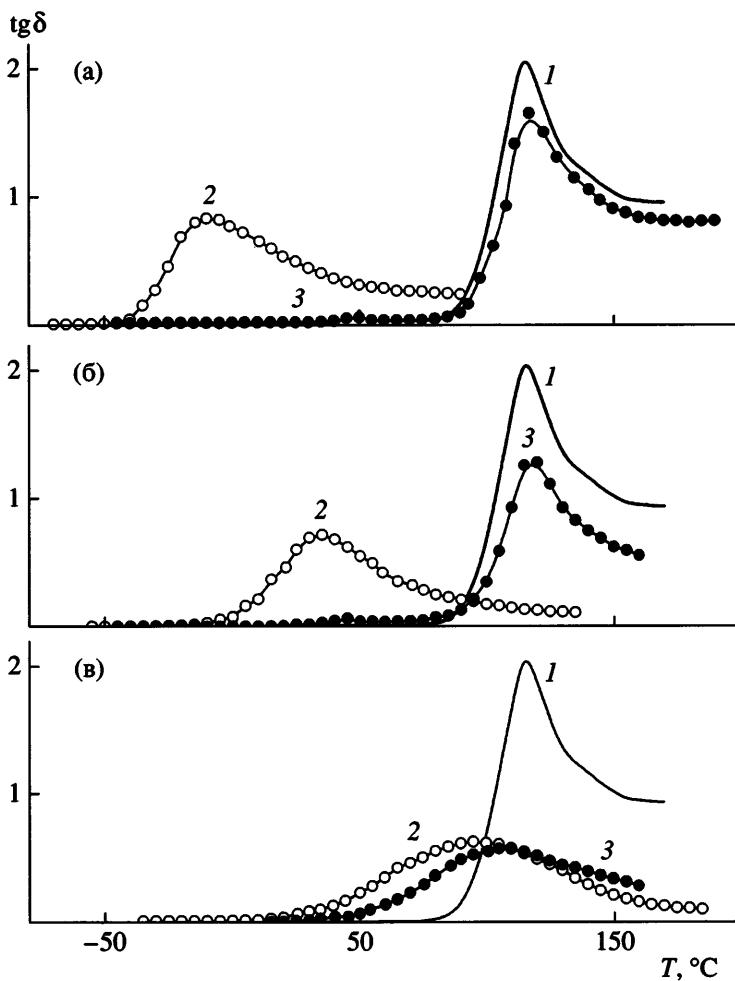


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для линейного ПС (1), сетчатого ПУ (2) с молекулярной массой ПОГП 2000 (а), 1000 (б), 500 (в) и сформированных на их основе последовательных полу-ВПС (3) ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % (а), ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. % (б) и ПУ-500 : ПС = 76 : 24 мас. % (в).

альных составляющих, а именно, формирующихся на основе тех же ПУ-матриц, но с использованием ПС в качестве линейного полимера. Температура стеклования ПС существенно выше, чем ПБМА.

Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и $\lg E''$ для линейного ПС, ПУ-сеток с различной молекулярной массой ПОГП и сформированных последовательным способом полу-ВПС ПУ-ПС различного состава приведены соответственно на рис. 4 и 5. Как и для полу-ВПС ПУ-ПБМА, на зависимостях $\text{tg } \delta(T)$ наблюдается один максимум для всех полученных составов ПУ-ПС (рис. 4, кривые 3). Отсутствие релаксационного перехода для фазы, обогащенной ПУ, также может быть связано с сокращением числа релаксационных мод, принимающих участие в стекловании. Поэтому для анализа релаксационного поведения полу-ВПС ПУ-

ПС будет использована температурная зависимость $\lg E''$ (рис. 5).

Наличие двух максимумов на зависимости $\lg E''(T)$ показывает, что последовательные полу-ВПС ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % (рис. 5а) и ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. % (рис. 5б) – это двухфазные системы. Для полу-ВПС обоих составов температура стеклования (по максимуму $\lg E''$) ПС-фазы не отличается от T_c исходного ПС (табл. 2), а T_c обогащенной ПУ-фазы значительно выше T_c исходной ПУ-матрицы (табл. 1 и 2). Последнее свидетельствует о существенном ограничении подвижности ПУ-составляющей в этих системах.

Однако, как и для полу-ВПС ПУ-ПБМА, увеличение плотности сшивки ПУ-матрицы приводит к повышению совместимости компонентов в последовательных полу-ВПС ПУ-ПС. На это

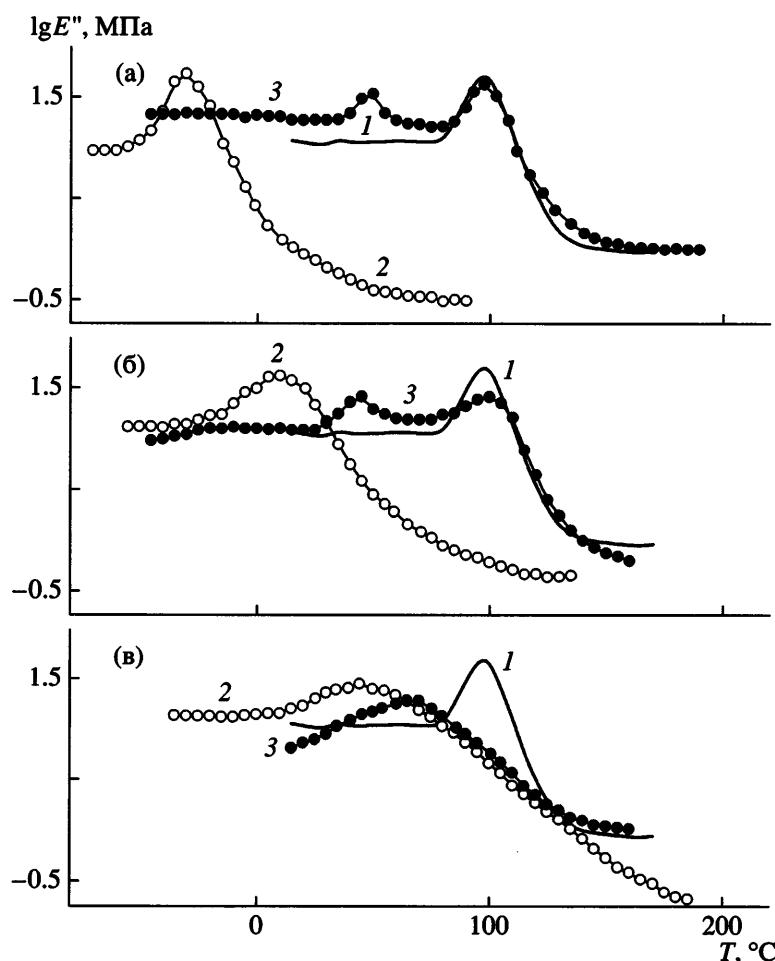


Рис. 5. Температурные зависимости $\lg E''$ для линейного ПС (1), сетчатого ПУ (2) с молекулярной массой ПОПГ 2000 (а), 1000 (б), 500 (в) и сформированных на их основе последовательных полу-ВПС (3) ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % (а), ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. % (б) и ПУ-500 : ПС = 76 : 24 мас. % (в).

указывает снижение α с 0.34 для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % до 0.2 для ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. %. Дальнейшее уменьшение внутрисеточного пространства в ПУ-матрице приводит к появлению на зависимостях $\lg E''(T)$ вместо двух максимумов одного широкого релаксационного перехода для полу-ВПС ПУ-500 : ПС состава 76 : 24 мас. % (рис. 5в, кривая 3). И независимо от способа определения T_c (по $\lg E''_{\max}$ или $\operatorname{tg} \delta_{\max}$) температура стеклования этого перехода находится четко посредине между T_c исходных компонентов (табл. 1 и 2). Наличие единственной T_c , зависящей от соотношения компонентов, может указывать на образование либо термодинамически совместимой однофазной системы, либо на то, что система двухфазная, но размеры образующихся доменов слишком малы.

На рис. 6 приведена зависимость α от M_c матричной ПУ-сетки для последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА (кривая 1) и ПУ-ПС (кривая 2).

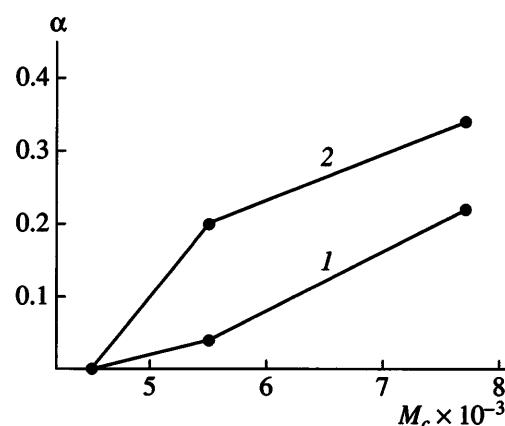


Рис. 6. Температурные зависимости степени сегрегации от M_c матричной ПУ-сетки для последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА (1) и ПУ-ПС (2).

Из рис. 6 и табл. 2 следует, что полу-ВПС на основе матриц ПУ-2000 и ПУ-1000, линейной составляющей которых является ПС, отличаются более высоким уровнем гетерогенности по сравнению с полу-ВПС на основе соответствующих ПУ-матриц и ПБМА. Естественно, что уровень совместимости компонентов в последовательных полу-ВПС зависит также от природы полимеризующегося в ПУ-матрице мономера.

Как было показано выше, в последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА и ПУ-ПС, сформированных на основе полимерных матриц ПУ-2000 и ПУ-1000, реализуется высокий уровень совместимости компонентов. На это указывают низкие значения степени сегрегации (табл. 2), однако они представляют собой двухфазные системы. Состав фаз для данных полу-ВПС можно рассчитать, используя уравнение Фокса для совместимых систем:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{w_1}{T_{c1}} + \frac{w_2}{T_{c2}},$$

где T_c – температура стеклования выделившейся фазы, T_{c1} и T_{c2} – температура стеклования индивидуальных компонентов 1 и 2, а w_1 и w_2 – массовая доля компонентов 1 и 2.

Значения w_1 и w_2 приведены в табл. 2. В полу-ВПС ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % каждая из выделившихся фаз практически не содержит другого компонента, а в полу-ВПС ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. %, при формировании которой полимеризация БМА происходит в более ограниченном пространстве, каждая из фаз обогащена другим компонентом. Однако массовая доля ПУ в фазе ПБМА (0.4) значительно выше, чем доля ПБМА в фазе ПУ (0.1).

Совершенно иная тенденция наблюдается для последовательных полу-ВПС ПУ-ПС. Расчеты показывают, что для обоих полу-ВПС (ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % и ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. %) выделившаяся ПС-фаза не обогащена ПУ, но при этом массовая доля ПС в ПУ-фазе очень велика (0.71 и 0.45) и зависит от содержания ПС в полу-ВПС. Доля ПС в фазе ПУ уменьшается при снижении его содержания в полу-ВПС (табл. 2).

Полученные результаты позволяют предположить, что если в процессе формирования последовательных полу-ВПС происходит микрофазовое разделение, степень сегрегации и состав выделившихся фаз зависят не только от объема

внутрисеточного пространства для полимеризации мономера, но и от природы мономера. Возможно, это связано с тем, что от природы мономера зависит как состав образующейся полу-ВПС, так и кинетические закономерности его полимеризации в набухшей матрице. Установлено, что при последовательном способе получения величина M_c исходной ПУ-сетки влияет на кинетику образования линейных компонентов (ПБМА, ПС) в составе полу-ВПС и на их ММР [23]. Ранее было показано, что для одновременных ВПС кинетические параметры определяют как конверсию мономеров, при которой начинается фазовое разделение, так и степень сегрегации компонентов [6, 7]. Такой же эффект может определять условия фазового разделения в последовательных полу-ВПС и тем самым существенно влиять на состав выделившихся фаз в процессе их формирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение релаксационного поведения последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА и ПУ-ПС показало, что степень фазового разделения в системе может изменяться при варьировании внутрисеточного пространства в ПУ-матрице путем изменения ММ полиэфирного блока. При невысокой плотности сшивки ПУ-матрицы ее внутрисеточный объем может быть достаточен для того, чтобы в процессе полимеризации мономера в системе происходило фазовое разделение и она оставалась двухфазной с определенной степенью сегрегации компонентов. Для такой полимерной системы характерно наличие двух релаксационных переходов.

Ограничение внутрисеточного пространства для полимеризации мономера приводит к уменьшению степени сегрегации, т.е. к повышению вынужденной совместимости компонентов, обусловленному увеличением топологических зацеплений как между растущими цепями полимеризующегося мономера, так и между ними и макроцепями полимерной матрицы. При этом образуется топологическая сетка зацеплений, наличие которой изменяет кинетику полимеризации мономера [23] и, вероятно, тормозит микрофазовое разделение. Внутрисеточное пространство может быть ограничено настолько, что растущие цепи мономера будут проникать сквозь полимерную матрицу, образуя либо гомогенную полимерную систему, либо систему, имеющую

слишком маленький размер фазовых доменов. Для такой последовательной полу-ВПС характерно проявление одного релаксационного перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
2. *Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.
3. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
4. *Сергеева Л.М., Липатов Ю.С.* // Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2. С. 137.
5. *Lipatov Yu.S. Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks.* Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
6. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T.* // IPNs around the World. Science and Engineering / Ed. by E.S. Kim, L.H. Sperling. New York: Wiley, 1997. P. 72.
7. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V.* // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 610.
8. *Алексеева Т.Т., Грищук С.И., Липатов Ю.С., Бабкина Н.В., Яровая Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1237.
9. *Lipatov Yu.S.* // Polym. Bull. 2007. V. 58. № 1. P. 105.
10. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Kosyanchuk L.F., Rosovitsky V.F., Babkina N.V.* // Polymer. 1999. V. 40. № 25. P. 7083.
11. *Бабкина Н.В., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2118.
12. *Nair C.P.R., Francis T., Vijayan T.M., Krishnan K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 11. P. 2737.
13. *Chenal J.-M., Colombini D., Widmaier J.-M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 6. P. 2989.
14. *Duenas J.M.M., Escuriola D.T., Ferrer G.G., Pradas M.M., Ribelles J.L.G., Pissis P., Kyritsis A.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 5525.
15. *Sanchez M.S., Ferrer G.G., Cabanilles C.T., Dueñas J.M.M., Pradas M.M., Ribelles J.L.G.* // Polymer. 2001. V. 42. № 15. P. 10071.
16. *Li B.Y., Zhang D.H., Wang P.S.* // Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by D. Klempner, K. Krish. Lancaster: Technomic, 1994. V. 1. P. 203.
17. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 10. С. 1025.
18. Полимерные смеси / Под. ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981.
19. *Росовицкий В.Ф., Липатов Ю.С.* // Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2. С. 229.
20. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и их композиций. М.: Химия, 1978.
21. *Росовицкий В.Ф., Липатов Ю.С.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 910.
22. *Chiou B.-S., Shoen P.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 1. P. 212.
23. *Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Протасеня Л.А., Дударенко Г.В., Грищук С.И.* // Вопр. химии и хим. технологии. 2006. № 6. С. 108.

Effect of Spatial Constraints during Polymerization on Phase Separation in Sequential Semi-interpenetrating Polymer Networks

N. V. Babkina, [Yu. S. Lipatov], T. T. Alekseeva, L. A. Sorochinskaya, and Yu. I. Datsyuk

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

e-mail: todos@ukrpack.net

Abstract—The viscoelastic properties of sequential semi-interpenetrating polymer networks prepared via the swelling of network polyurethane in different monomers (butyl methacrylate, styrene) followed by their polymerization in the polyurethane matrix were studied by means of dynamic mechanical analysis. It was found that the relaxation behavior of the test systems and the degree of aggregation of the components depends on M_c of the polyurethane matrix because of a change in the molecular mass of the polymer block. The compatibility of the components in sequential semi-interpenetrating polymer networks substantially increases when the network inner space in the polyurethane matrix increases.