

УДК 541.64:539.2

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИСТИРОЛА

© 2008 г. Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева,
Л. А. Сорочинская, С. Д. Несин, Н. В. Яровая

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

Поступила в редакцию 28.05.2007
Принята в печать 21.01.2008 г.

Методом ДСК и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследованы особенности формирования микрогетерогенной структуры последовательных полувзаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатых полиуретанов с различной ММ отрезков полимерных цепей между шивками и линейного полистирола. Показано, что варьирование ММ отрезков полимерных цепей между узлами шивки полиуретановой сетки влияет на образование линейного компонента полувзаимопроникающих полимерных сеток, что приводит к изменению структуры материала в широких пределах – от практически однофазной системы до двухфазной. Данные малоуглового рассеяния рентгеновских лучей указывают на симбатную зависимость степени сегрегации компонентов полувзаимопроникающих полимерных сеток и особенностей их микрогетерогенной структуры от величины внутрисеточного пространства. Установлено наличие двух иерархических уровней гетерогенности в сетках и проанализированы особенности каждого из уровней.

ВВЕДЕНИЕ

Всестороннее исследование взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) позволяет заключить, что формирование таких систем характеризуется суперпозицией двух процессов – химической кинетикой образования ВПС и физической кинетикой фазового разделения, начальные этапы которого происходят по механизму спиновдального распада. Нарастание ММ линейных компонентов и формирование пространственной сетки химических связей способствует фиксации процессов микрофазового разделения на определенном уровне. В результате образуется термодинамически неравновесная система с неполным фазовым разделением. Неравновесная микрофазовая структура ВПС в целом может рассматриваться как микрогетерогенная структура, в которой отсутствует молекулярное смешение компонентов по всему объему, но в пределах каждой из выделившихся фаз заморожено состояние молекулярного смешения [1–5].

Одновременные ВПС, как показывают литературные данные [6–10], изучены всесторонне в отличие от ВПС, полученных последовательным способом, когда второй компонент полимеризуется в предварительно сформированной матрице.

В работах [11–13] исследованы последовательные полу-ВПС на основе сетчатых полиуретанов с различной молекулярной массой отрезков полимерных цепей между шивками M_c , варьируемой за счет изменения ММ полиэфирного блока, и линейных полистирола и полибутилметакрилата. Изучена кинетика образования линейного полимера в полу-ВПС в зависимости от величины M_c полиуретановой сетки. Методом эксклюзионной хроматографии определены ММР для линейных полимеров, сформированных в составе полу-ВПС. Показана взаимосвязь между кинетикой образования линейных компонентов в условиях ограниченного пространства и их ММ [11]. Методом динамического механического анализа изучены вязкоупругие свойства этих же полимерных систем. Охарактеризованы изменения релаксационного поведения данных полу-ВПС и степени сегрегации компонентов в них при варьировании M_c .

E-mail: att7@yandex.ru (Алексеева Татьяна Трофимовна).

Таблица 1. Состав и структурные характеристики ПУ сеток и полу-ВПС

Образец	Массовое соотношение ПУ и ПС	ρ , г/см ³	M_c	$\Phi_{ж}$	Φ_r	$\Phi_{пс}$
ПУ-500	100 : 0	1.207	220	0.6	0.4	–
ПУ-1000	100 : 0	1.166	1170	0.43	0.57	–
ПУ-2000	100 : 0	1.040	5700	0.23	0.77	–
ПУ-500 : ПС	76 : 24	1.192	–	0.44	0.29	0.27
ПУ-1000 : ПС	52 : 48	1.220	–	0.21	0.28	0.51
ПУ-2000 : ПС	28 : 72	1.127	–	0.08	0.28	0.64

Примечание. $\rho_{пс} = 1.050$ г/см³.

в полиуретановой составляющей. Ограничение внутрисеточного пространства для полимеризации мономера приводит к уменьшению степени сегрегации, т.е. к повышению вынужденной совместимости компонентов за счет увеличения топологических зацеплений как между растущими цепями полимеризующегося мономера, так и между этими цепями и цепями полимерной матрицы [12]. В работе [13] изучены процессы фазового разделения, происходящие в формирующихся полу-ВПС на начальной стадии полимеризации мономера, методом светорассеяния, который позволяет определить время начала фазового разделения и его скорость. Установлено, что микрофазовое разделение на начальной стадии в последовательных полу-ВПС происходит по спиновому механизму.

Данная работа посвящена изучению структурных особенностей последовательных полу-ВПС на основе сетчатых полиуретанов с различной величиной M_c и линейного полистирола методами ДСК и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали последовательным способом. На первой стадии синтезировали сетчатый ПУ на основе полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) с $M = 500$ (ПУ-500), 1000 (ПУ-1000) или 2000 (ПУ-2000) и триизоцианатного аддукта (2,4-,2,6-толуиленидиизоцианата с соотношением изомеров 80 : 20 мас. % и триметилпропана в растворе бутилацетата) при 60°C до полного превращения функциональных групп (контролируемого ИК-спектроскопией). Концентрация катализатора (дибутилоловодилаурат) составляла 1.4×10^{-4} моль/л.

Полученные ПУ-сетки вакуумировали до постоянной массы.

На второй стадии в ПУ-сетки вводили второй компонент. Введение осуществляли путем равновесного набухания сетки в мономере (стирол) с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации ДАК и последующей полимеризацией при 60°C до полного завершения реакции (контролируемого ИК-спектроскопией). Концентрация инициатора составляла 5.0×10^{-2} моль/л.

Для характеристики исходных ПУ-сеток определяли M_c по методу Флори–Ренера [14]. Значения M_c , плотность образцов ПУ и полу-ВПС представлены в табл. 1. Также были рассчитаны объемные доли фрагментов полу-ВПС: жестких $\Phi_{ж}$ и гибких сегментов Φ_r ПУ-составляющей и линейного полимера $\Phi_{пс}$ (табл. 1). Для расчетов использовали массовые доли компонентов и значения их макроскопической плотности [15].

Методом ДСК изучали релаксационные переходы в исходных сетчатых ПУ и последовательных полу-ВПС на их основе. Исследование проводили в интервале температур 133–503 К при скорости нагревания 2 град/мин. Параметры релаксационных переходов, по данным ДСК, представлены в табл. 2.

Структурно-морфологические особенности полу-ВПС исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей получали в вакуумной камере типа Кратки с использованием Си-излучения анода, монохроматизированного Ni-фильтром [15]. Съёмку проводили в режиме пошагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния 0.03°–4.0°, что соответствует величинам волнового вектора $q = 0.022\text{--}2.86$ нм⁻¹ ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ – половина угла

Таблица 2. Параметры релаксационных переходов для сетчатых ПУ и последовательных полу-ВПС на их основе

Образец	Массовое соотношение ПУ и ПС	T_c , К		ΔC_p , Дж/г град		T_c^* , К	w^{**}
		ПУ	ПС	ПУ	ПС		
ПУ-500	100 : 0	292	–	0.8	–	–	–
ПУ-1000	100 : 0	240	–	0.53	–	–	–
ПУ-2000	100 : 0	213	–	0.62	–	–	–
ПС	0 : 100	–	352	–	0.4	–	–
ПУ-500 : ПС	76 : 24	309	309	0.38		306	–
ПУ-1000 : ПС	52 : 48	262	363	0.24	0.24	280	0.26
ПУ-2000 : ПС	28 : 72	290	369	0.14	0.22	298	0.67

* Температура стеклования ПУ-фазы, рассчитанная по уравнению Фокса [18] для совместимых систем.

** Массовая доля ПС в ПУ-фазе.

рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения). Это обеспечивает возможность изучения микрогетерогенных образований с размером (которые определяются как $2\pi/q$) 2–380 нм. Предварительную обработку кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей проводили с привлечением программы FFSAXS [15, 16]. При этом использовали процедуры удаления фонового рассеяния камерой, нормирования рассеянной интенсивности до абсолютных единиц, введения коллимационной поправки, расчета среднего квадрата флуктуаций электронной плотности и трехмерных функций корреляции. Образцы для проведения рентгенографических экспериментов имели вид пленок толщиной около 0.8 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ДСК (табл. 2), полученные для исходных образцов ПУ-сеток при варьировании молекулярной массы ПОПГ (500, 1000, 2000), показывают, что наблюдается изменение величины инкремента теплоемкости (от 0.53 до 0.8 Дж/г град) олигоэфирного компонента ПУ-сетки при температуре стеклования. Значение последней с повышением молекулярной массы ПОПГ падает, что связано с увеличением молекулярной подвижности сегментов гибкоцепного фрагмента. Для чистого ПС характерен высокотемпературный скачок теплоемкости в области температуры стеклования (352 К), что соответствует литературным данным [17].

Полу-ВПС состава ПУ-500 : ПС при массовом соотношении компонентов 76 : 24 характеризуется одним релаксационным переходом. Данный

переход фиксируется в области, близкой к области перехода в ПУ-компоненте (309 К). Согласно работе [18], для полностью совместимых компонентов теоретически рассчитанная температура стеклования смеси или фазы может быть оценена из температур стеклования индивидуальных компонентов по уравнению Фокса:

$$1/T_{cm} = w_1/T_c^1 + w_2/T_c^2, \quad (1)$$

где T_{cm} – температура стеклования смеси или фазы; T_c^i – температура стеклования индивидуальных компонентов; w_i – массовая доля компонентов.

Как видно из табл. 2, теоретическое значение температуры стеклования для образца состава ПУ-500 : ПС (306 К) почти совпадает с экспериментальным значением (309 К), что указывает на практически полное смешение компонентов в данной системе. Поскольку теплофизические характеристики индивидуальных компонентов микрофазово-разделенной системы проявляются только при размерах микрообластей, превышающих 5–10 нм [19], проявление единственной температуры стеклования, совпадающей с рассчитанной по уравнению (1), свидетельствует о совместимости компонентов исследуемой системы на данном масштабном уровне.

Полу-ВПС на основе ПУ-1000 и ПУ-2000 при массовом соотношении ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 и ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 характеризуются двумя скачками теплоемкости и соответственно двумя значениями температуры стеклования, что указывает на двухфазность. Из табл. 2 следует, что с

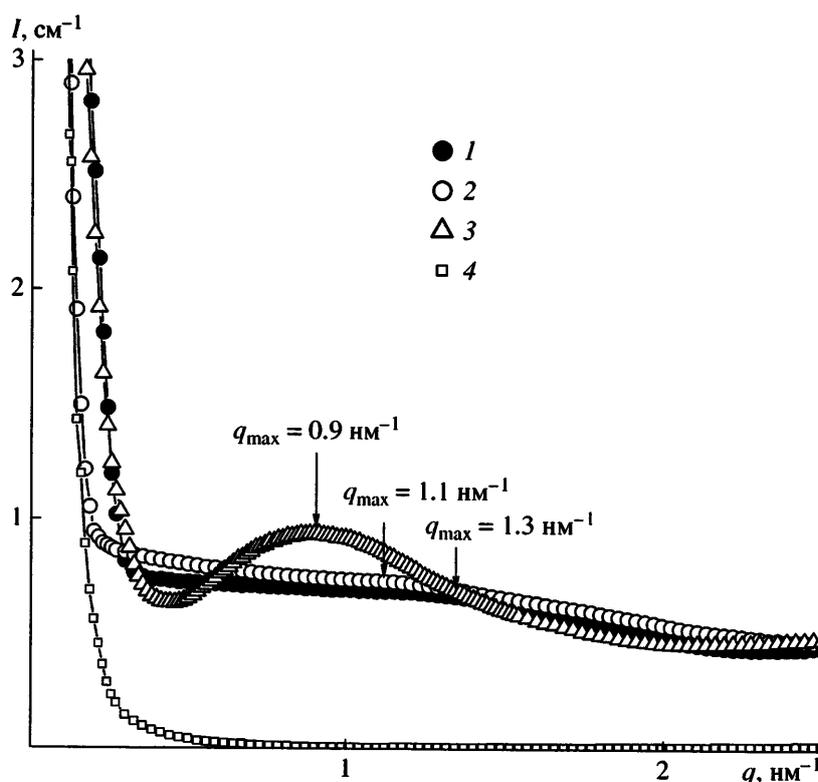


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния I от q для исходных полимеров ПУ-500 (1), ПУ-1000 (2), ПУ-2000 (3) и ПС (4). Здесь и на рис. 2 и 3 величина интенсивности приведена в относительной шкале.

увеличением содержания ПС в полу-ВПС от ПУ-1000 : ПС к ПУ-2000 : ПС резко повышается T_c ПУ-фазы относительно T_c исходных ПУ-сеток. Этот факт наряду с понижением величины инкремента теплоемкости свидетельствует о значительном обогащении ПУ-фазы полистиролом. При этом массовая доля ПС в ПУ-фазе для полу-ВПС ПУ-1000 : ПС, рассчитанная по уравнению Фокса, составляет 0.26, а для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС — 0.67 (табл. 2).

Анализируя результаты, полученные методом ДСК, приходим к выводу, что варьирование M_c сетки ПУ, имеющее следствием изменения уровней пространственных ограничений, влияет на формирование линейного компонента полу-ВПС и обеспечивает возможность целенаправленного регулирования структуры материала в достаточно широких пределах — от практически однофазной до двухфазной системы.

Для выявления особенностей микрофазовой структуры изученных полу-ВПС рассмотрим результаты, полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Кривые рассеяния образцов исходных полиуретанов на основе ПОПГ различной ММ и ПС представлены на рис. 1. Видно, что на кривой $I(q)$ для ПУ-2000 (рис. 1, кривая 3) проявляется четко выраженный интерференционный максимум при 0.9 нм^{-1} , который соответствует брэгговской периодичности около 7 нм . Наличие такого максимума обусловлено существованием характерного для многих трехмерных полиуретанов квазипериодического типа распределения областей микрофазового разделения, обогащенных жесткими или гибкоцепными фрагментами полиуретановой цепи [20]. Кривые малоуглового рассеяния для ПУ-500 и ПУ-1000 (рис. 1, кривые 1, 2) не содержат явно выраженных интерференционных эффектов, но проявляют в исследованной области волновых векторов рассеяния достаточно высокий уровень интенсивности и признаки слабо выраженных интерференционных эффектов (указаны стрелками). Вершины этих максимумов расположены около значений волнового вектора 1.3 и 1.1 нм^{-1} для ПУ-500 и ПУ-1000, что соответствует значениям пространственной периодичности областей микрофазового разделения около

Таблица 3. Параметры пиков малоуглового рассеяния

Образец	Массовое соотношение ПУ и ПС	Положение пика q_m , нм ⁻¹	Периодичность пика $2\pi/q_m$, нм
ПУ-500	100 : 0	1.3	4.8
ПУ-1000	100 : 0	1.1	5.7
ПУ-2000	100 : 0	0.9	7.0
ПУ-500 : ПС	76 : 24	0.20	31
ПУ-1000 : ПС	52 : 48	0.18	35
ПУ-2000 : ПС	28 : 72	0.16	39

Примечание. Пики в ПУ-сетках и ВПС относятся к ПУ и ВПС соответственно.

4.8 и 5.7 нм (табл. 3). Кривая малоуглового рассеяния для ПС (рис. 1, кривая 4) характеризуется низким уровнем интенсивности рассеяния при отсутствии интерференционных эффектов.

Макроскопические характеристики сетчатых полиуретанов на основе ПОПГ различной ММ приведены в табл. 4. Значения электронной плотности получены с использованием макроскопической плотности и элементного состава соответствующих молекулярных фрагментов [15]. Величины среднего квадрата электронной плотности $\Delta\rho^2$ являются интегральной мерой малоуглового рассеяния гетерогенной системы [20]. В случае многокомпонентных систем интерес представляет сопоставление этой характеристики с теоретическими значениями среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\Delta\rho_{\text{теор}}^2$, которая рас-

считывается на основе электронных плотностей фаз $\rho_i^{\text{эл}}$ и их объемных долей ϕ_i .

Для двухкомпонентной системы (в нашем случае сегментированные полиуретаны)

$$\Delta\rho_{\text{теор}}^2 = \phi_{\text{ж}}\phi_{\text{г}}(\rho_{\text{ж}}^{\text{эл}} - \rho_{\text{г}}^{\text{эл}})^2 \quad (2)$$

Для трехкомпонентных полу-ВПС

$$\Delta\rho_{\text{теор}}^2 = \phi_{\text{ж}}\phi_{\text{г}}(\rho_{\text{ж}}^{\text{эл}} - \rho_{\text{г}}^{\text{эл}})^2 + \phi_{\text{ж}}\phi_{\text{ПС}}(\rho_{\text{ж}}^{\text{эл}} - \rho_{\text{ПС}}^{\text{эл}})^2 + \phi_{\text{г}}\phi_{\text{ПС}}(\rho_{\text{г}}^{\text{эл}} - \rho_{\text{ПС}}^{\text{эл}})^2 \quad (3)$$

Соотношение $\alpha = \Delta\rho_{\text{теор}}^2/\Delta\rho^2$ является мерой оценки степени сегрегации компонентов [20].

Из табл. 4 видно, что степень сегрегации исходных полиуретанов минимальна для полимера с наименьшей длиной гибкоцепного компонента (с наименьшей M_c) и повышается с увеличением M_c (табл. 1).

Кривые рассеяния исследованных полу-ВПС приведены в логарифмическом масштабе на рис. 2, где также представлены аддитивные профили рассеяния, вычисленные как взвешенная сумма вкладов исходных компонентов полу-ВПС (ПУ-500, ПУ-1000, ПУ-2000 и ПС) в предположении, что компоненты сохраняют свои индивидуальные структурные особенности. На теоретических профилях рассеяния, рассчитанных для всех исследованных полу-ВПС, проявляется дифракционный максимум, характерный для исходной

Таблица 4. Макроскопические характеристики сетчатых ПУ на основе ПОПГ разной ММ и полу-ВПС

Образец	$\phi_{\text{ж}}$	Электронная плотность, эл/нм ³		$\Delta\rho^2$	$\Delta\rho_{\text{теор}}^2$	α
		жесткие сегменты	гибкие блоки			
ПУ-500	0.6	473	334	311	4637	0.07
ПУ-1000	0.43	473	334	461	4736	0.10
ПУ-2000	0.23	473	334	533	3422	0.16
ПС	–	340	340	–	–	–
ПУ-500 : ПС	–	–	–	456	4569	0.10
ПУ-1000 : ПС	–	–	–	407	3036	0.13
ПУ-2000 : ПС	–	–	–	342	1345	0.25

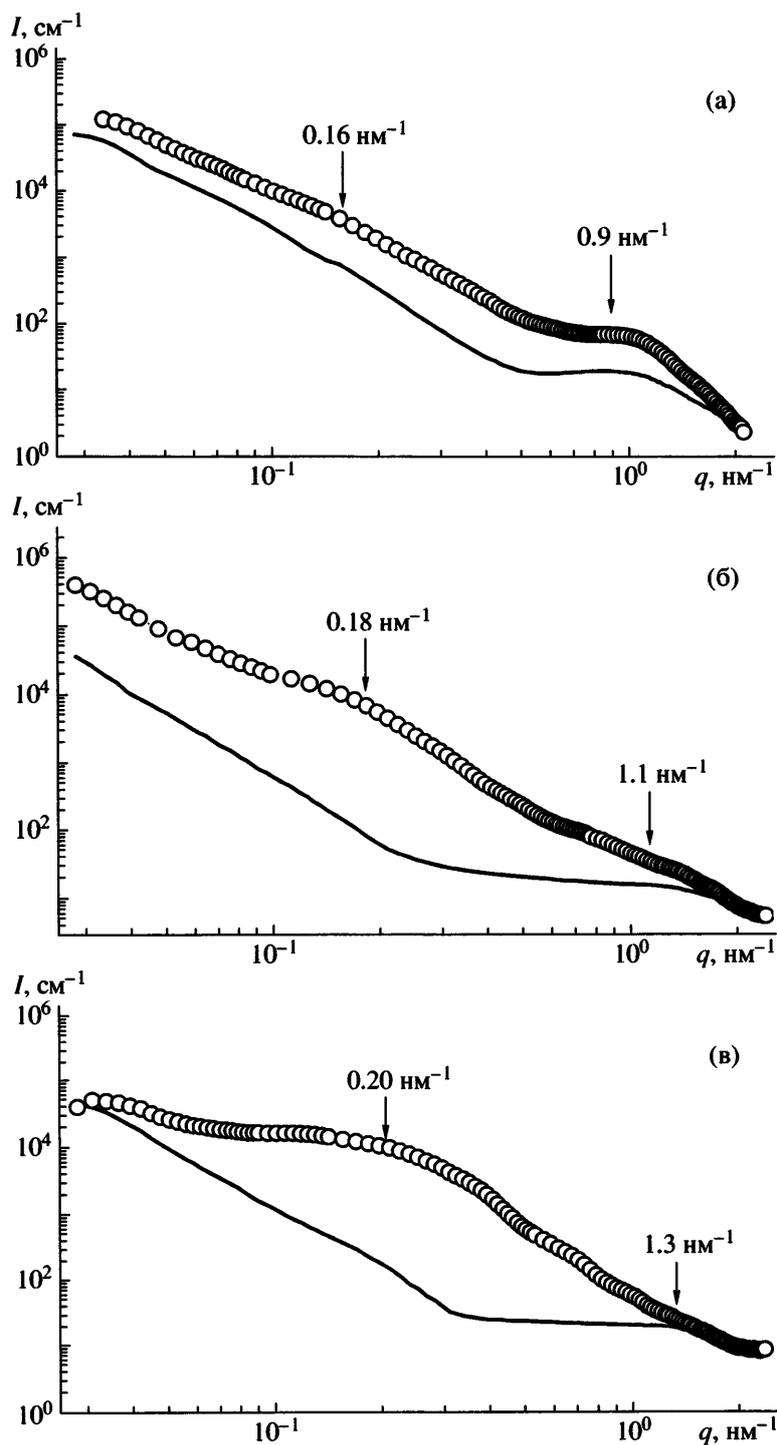


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния I от q в логарифмическом масштабе для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС (а), ПУ-1000 : ПС (б), ПУ-500 : ПС (в). Точки – экспериментальные значения, кривые – аддитивные профили рассеяния.

ПУ-составляющей. Его положение отмечено стрелками. Как следует из рисунка, на экспериментальных кривых рассеяния полу-ВПС в области ПУ-максимума наблюдаются признаки интерференционного эффекта. Данный максимум

достаточно явный для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС, едва заметный для ПУ-1000 : ПС и практически отсутствует для ПУ-500 : ПС. Это указывает на наличие в материале ПУ-1000 : ПС и ПУ-2000 : ПС микровключений, сохраняющих особенности

структуры исходного ПУ-компонента. Положения ПУ-пиков и соответствующая им периодичность приведены в табл. 3.

На рис. 2 видно, что уровень рассеяния для ПУ-500 : ПС, ПУ-1000 : ПС и ПУ-2000 : ПС значительно выше по сравнению с аддитивными величинами. Значения среднего квадрата флуктуации полу-ВПС также гораздо выше таковых для исходных полиуретанов. При этом существенно увеличивается степень сегрегации полу-ВПС. Следует отметить, что аддитивные профили рассеяния соответствуют гипотетической ситуации полного фазового распределения ПУ- и ПС-составляющих с образованием включений, которые превышают размеры зоны информации, использованной рентгеновской малоугловой камеры (около 100 нм) [15, 21]. Кроме того, значения $\Delta\rho_{\text{теор}}^2$ рассчитываются при допущении, что все фрагменты молекулярных цепей компонентов, т.е. жесткие и гибкие блоки ПУ и цепи ПС полностью сегрегируют в виде отдельных микрофазовых включений с размерами, меньшими зоны информации малоугловой камеры. В таком случае наблюдаемое превышение экспериментальными кривыми аддитивных свидетельствует о наличии дополнительной гетерогенности, связанной с выделением микровключений, обогащенных ПС, а небольшие значения степени сегрегации полу-ВПС указывают на тот факт, что объемная доля таких микровключений невелика и значительно большая часть материала формируется с более крупными областями, размеры которых превышают размер зоны информации.

На всех кривых (рис. 2) имеется слабо выраженный интерференционный максимум в области малых значений волнового вектора q . В табл. 3 приведены величины волнового вектора, соответствующие положениям этих максимумов и значения их характеристической длины. С увеличением M_c ПУ-составляющей интенсивность интерференционного максимума полу-ВПС понижается, а его положение смещается в сторону меньших значений волнового вектора. Очевидно, положение интерференционного максимума полу-ВПС соответствует значительно меньшим значениям волнового вектора, чем в случае исходного ПУ, который является более рассеивающим компонентом полу-ВПС. Таким образом, возникновение дополнительного максимума в полу-ВПС можно объяснить только появлением модулированных структур в результате спино-

дального распада на уровне индивидуальных компонентов полу-ВПС [22–25].

Природа наблюдаемого в области минимальных значений волнового вектора диффузионного вклада в кривые рассеяния полу-ВПС полностью еще не выяснена. Однако подобный характер угловой зависимости рассеяния свидетельствует о наличии достаточно больших (десятки нанометров) полидисперсных микрообластей, случайным образом распределенных в объеме материала. Их образование, вероятно, происходит в процессе последующего этапа микрофазового разделения, так называемого освальдового созревания [5].

Известно, что профили малоуглового рассеяния в случае характерных для ранних этапов спиноподального распада флуктуаций состава с достаточной степенью точности описываются уравнением Орнштейна–Цернике. При дальнейшем развитии процессов микрофазового разделения изменяется состав (содержание одного из компонентов) и увеличивается размер таких флуктуаций. Малоугловое рассеяние систем, которые находятся на этой стадии спиноподального распада, описывается с использованием выражения Дебая–Бике [26]. Следует заметить, что такая аппроксимация экспериментальных кривых рассеяния ВПС корректна только на участках, ограниченных со стороны меньших значений волнового вектора областью максимума ВПС, указанного на кривых рис. 2 стрелкой. С другой стороны, наличие интерференционного максимума ПУ-составляющей в области больших значений q на кривой для полу-ВПС на основе ПУ-2000 (рис. 2а) также не способствует адекватному моделированию этого участка. В последнем случае для подгонки использовали экспериментальный профиль рассеяния с вычетом ПУ-пика.

С учетом этого факта экспериментальные кривые рассеяния были аппроксимированы объединенным уравнением, учитывающим оба названных выше вклада:

$$I(q) = \frac{I_{OZ}(0)}{1 + q^2 \xi_{OZ}^2} + \frac{I_{DB}(0)}{(1 + q^2 \xi_{DB}^2)^2}, \quad (4)$$

где $I_{OZ}(0)$ и $I_{DB}(0)$ – интенсивности вкладов Орнштейна–Цернике и Дебая–Бике соответственно в рассеяние при $q = 0$, ξ_{OZ} и ξ_{DB} – корреляционная длина для различных областей гетерогенности.

Аппроксимация экспериментальных кривых состояла в следующем. На первом этапе на кри-

вой находили участок, который соответствует вкладу Орнштейна–Цернике в общую кривую. Для этого перестраивали угловую зависимость интенсивности в координатах $I^{-1}(q)$ от q^2 и анализировали кривую в области максимальных значений q на предмет наличия достаточно протяженного линейного участка. Если такой участок был, экспериментальные данные в его пределах интерполировали первым членом уравнения (4).

Следующим этапом было нахождение и вычитание вклада Дебая–Бике из экспериментальной кривой рассеяния. Полученную описанным выше способом кривую рассеяния $I'(q) = I(q) - I_{OZ}(q)$ перестраивали в виде $I'(q)^{-0.5}$ от q^2 . Затем еще раз повторяли описанную выше процедуру нахождения линейного участка и аппроксимировали его вторым членом уравнения (4). В результате был получен набор интенсивностей в нулевом угле рассеяния для различных вкладов $I_{OZ}(0)$, $I_{DB}(0)$ и соответствующих значений корреляционной длины ξ_{OZ} , ξ_{DB} . Результаты последовательной реализации такого подхода в рамках комбинированного уравнения (4) представлены на рис. 3 и в табл. 5.

Из этих данных видно, что кривые рассеяния (с учетом указанных ограничений) с достаточной степенью точности аппроксимируются объединенным уравнением (4). Наиболее важным является факт, что две кривые на рис. 3, которые соответствуют полу-ВПС на основе ПУ-1000 и ПУ-2000, характеризуются наличием вклада Орнштейна–Цернике. Это является прямым доказательством фиксации в микрогетерогенной структуре исследованных полу-ВПС небольшой доли мелкомасштабных флуктуаций концентрации компонентов, которые отвечают ранним этапам спиноподобного распада. В отличие от полу-ВПС на основе ПУ-1000 и ПУ-2000, профиль рассеяния полу-ВПС на основе ПУ-500 характеризуется преобладанием вклада Дебая–Бике (рис. 3в). Для наиболее адекватного описания хвоста такой кривой был формально использован первый член уравнения (4), представляющий вклад Орнштейна–Цернике, но значения соответствующих ему параметров являются некорректными и не представлены в табл. 5.

Для дальнейшего анализа микрогетерогенной структуры исследованных полу-ВПС необходимо рассмотреть особенности фрагментов молекулярных цепей, принимающих участие в формировании микрофазово-разделенной структуры материалов. В данном случае это жесткоцепные

Таблица 5. Параметры интенсивности рассеяния, полученные для полу-ВПС в рамках объединенной теории Орнштейна–Цернике и Дебая–Бике

Образец	$I_{OZ}(0)$, отн. ед.	ξ_{OZ} , нм	$I_{DB}(0)$, отн. ед.	ξ_{DB} , нм
ПУ-500 : ПС	–	–	220	4.6
ПУ-1000 : ПС	0.7	0.75	600	8.0
ПУ-2000 : ПС	1.35	0.96	600	9.5

участки полиуретановой цепи, представляющие собой три фрагмента толуиленидиизоцианата, соединенные между собой триметилпропаном, гибкоцепные участки полиуретановой цепи, состоящие из полиоксипропиленгликолевых фрагментов, и линейные молекулы полистирола. В табл. 4 приведены значения электронной плотности указанных фрагментов, которые рассчитаны на основе элементного состава с учетом макроскопических значений плотности и соответственно равны 473 (для жесткого блока ПУ), 334 (для гибкого блока ПУ) и 340 эл/нм³ (для ПС). Как было отмечено ранее, уровень малоуглового рассеяния микрофазово-разделенной структуры определяется главным образом квадратом разности значений электронной плотности микровключений и матрицы. Для исследуемых полу-ВПС соответствующие значения для ПС и гибкоцепных фрагментов ПУ-составляющей достаточно близки.

Исследования методом светорассеяния полимеризации мономера стирола в набухшей ПУ-сетке показали совместимость мономера с исходной сеткой. Гомогенное распределение фрагментов исследованных полу-ВПС сохраняется от начала полимеризации линейного компонента до 48 мин для полимерной системы ПУ-1000 : ПС, достигающей при этом степени превращения $\alpha = 0.046$, и до 145 мин для ПУ-2000 : ПС, достигающей степени превращения $\alpha = 0.11$ [13]. Поэтому невысокие значения степени сегрегации компонентов в полу-ВПС, зарегистрированные с использованием малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (табл. 4), можно трактовать как результат фиксации такого гомогенного распределения и в сформированных полу-ВПС. Так как микрообласти с наименьшими размерами (около 10 нм) (табл. 5), которые соответствуют первым этапам спиноподобного распада, соизмеримы с контурными размерами жесткоцепного фрагмента, вероятно, они могут представлять собой кластеры, состоящие из небольшого количества жесткоцепных фрагментов ПУ. Следующий этап

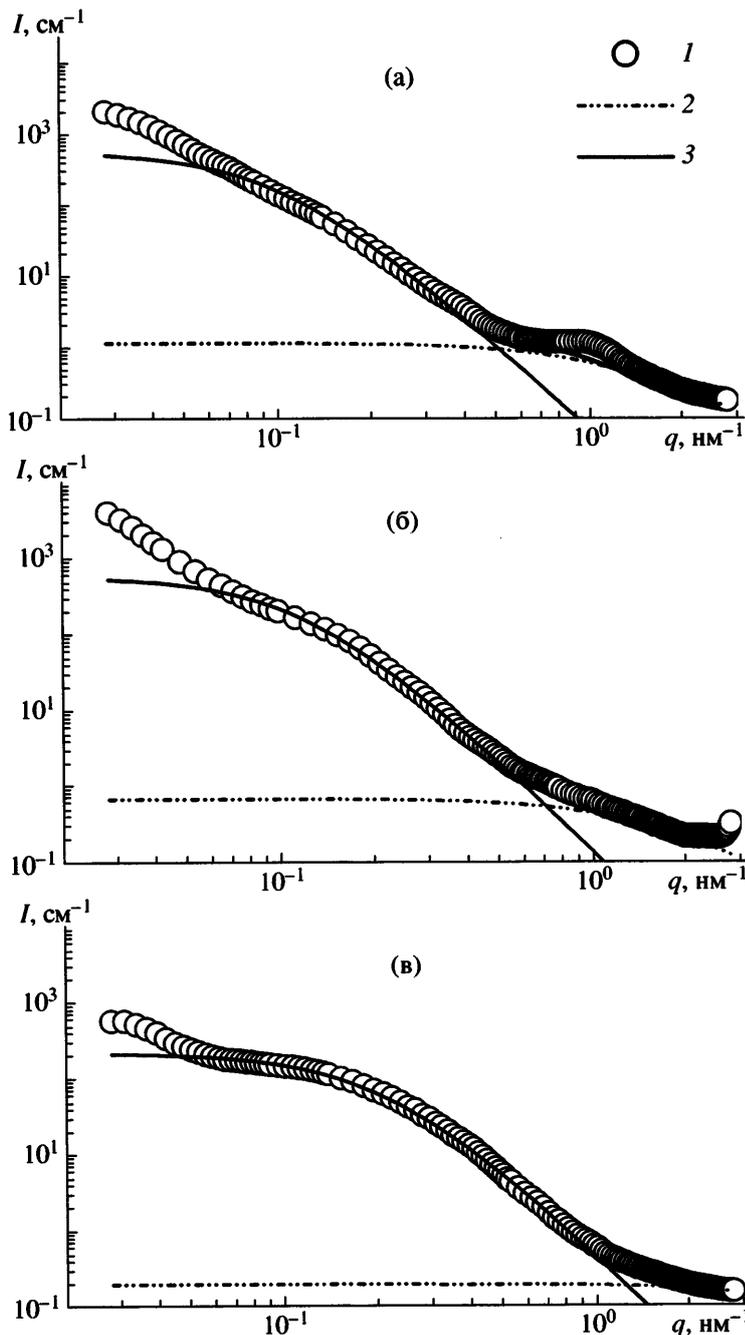


Рис. 3. Экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния I от q в логарифмических координатах (I) и модельные кривые, построенные по объединенной теории Орнштейна–Цернике (2) и Дебая–Бике (3), для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС (а), ПУ-1000 : ПС (б) и ПУ-500 : ПС (в).

спинодального распада характеризуется проявлением более крупных микрообластей. Размеры включений такого типа для ПУ-1000 : ПС и ПУ-2000 : ПС можно оценить из результатов моделирования кривых малоуглового рассеяния уравнением (4), которые представлены в табл. 5; они составляют от 7.5 до 9.5 нм. Дальнейшие этапы микрофазового разделения увеличивают раз-

мер и полидисперсность таких микрообластей, что подтверждается наличием на кривых рассеяния рис. 3 достаточно интенсивного диффузного вклада в области минимальных значений волнового вектора.

При увеличении M_c ПУ-составляющей (полу-ВПС состава ПУ-2000 : ПС) на кривой рассеяния

(рис. 3а) проявляется интерференционный максимум. Следовательно, в данном материале гибкоцепные фрагменты ПУ-составляющей выделяются в виде включений, сохраняющих особенности микрофазово-разделенной ламелярной структуры исходного ПУ. Как показано в работе [21], для проявления дифракционного пика на кривой рассеяния исследуемый материал должен характеризоваться наличием областей с пространственно-упорядоченным распределением рассеивающих элементов, протяженность которых не может быть меньше трех–четырех значений периодичности, рассчитанной из положения вершины соответствующего пика. Следовательно, их размеры не могут быть меньше ~20 нм.

Приведенные выше рассуждения относятся к описанию особенностей гетерогенной структуры на масштабном уровне от 1 до 100 нм, что соответствует размерам зоны информации рентгеновской камеры [21].

Рентгеноструктурные исследования последовательных полу-ВПС позволили установить следующие особенности образования микрофазово-разделенной структуры из однофазной исходной системы, которая представляет собой набухший в стироле ПУ. Увеличение молекулярной массы ПС в процессе полимеризации стирола переводит систему в область неравновесного состояния, в которой начинаются процессы спиноподобного распада. При этом выделяются микрообласти с размером около 1 нм, которые, вероятно, состоят из небольшого количества жестких фрагментов ПУ-цепи. На дальнейших этапах формирования полу-ВПС размеры таких микрообластей увеличиваются до 5–10 нм, впоследствии на их основе образуются более крупные (порядка десятков нанометров) полидисперсные включения, обогащенные одним из компонентов. В зависимости от внутрисеточного пространства (M_c ПУ-сетки) и соотношения исходных компонентов процессы микрофазового разделения фиксируются на разных стадиях, что и определяет особенности структуры и свойства полученного материала.

При этом исследованные образцы полу-ВПС состоят из микрообластей двух основных типов. Первый тип – микрообласти, которые сохраняют особенности микрофазово-разделенной структуры ПУ, а второй тип – домены, обогащенные ПС. Размеры микрообластей ПУ, согласно оценочным расчетам, составляют ~20 нм. Эти микрообласти распределены в матрице, которая сама яв-

ляется микрогетерогенной, поскольку состоит из проходных ПУ-цепей, связывающих соседние микрообласти ПУ, и из доменов, обогащенных линейным компонентом – ПС. Размеры таких доменов, оцененные по аппроксимации кривых рассеяния вкладом Дебая–Бике, равны 4.6–9.5 нм.

Следовательно, полученные результаты показывают, что процесс полимеризации стирола в условиях пространства, ограниченного размером M_c , приводит к формированию полу-ВПС, представляющих собой двухфазные полимерные системы с различными уровнями гетерогенности. Для системы ПУ-500 : ПС, имеющей наибольшую плотность сшивки (наименьшее M_c), наблюдается один релаксационный переход, что свидетельствует о совместимости компонентов на данном масштабном уровне по данным ДСК. С увеличением величины внутрисеточного пространства (M_c ПУ-сетки) проявляются два релаксационных перехода для образцов ПУ-1000 : ПС и ПУ-2000 : ПС, что связано как с соотношением компонентов полу-ВПС, так и с особенностями кинетики образования ПС в ограниченном внутрисеточном пространстве [11].

Данные малоуглового рассеяния рентгеновских лучей указывают на симбатную зависимость степени сегрегации компонентов исследуемых полу-ВПС и особенностей их микрогетерогенной структуры от величины внутрисеточного пространства, что согласуется с результатами исследования аналогичных полу-ВПС методом динамического механического анализа [12]. Установлено наличие двух иерархических уровней гетерогенности в полу-ВПС и проанализированы свойства каждого из уровней. Первый уровень представляет собой зафиксированные на ранних стадиях спиноподобного распада флуктуации концентрации с размером около 1 нм. Второй уровень гетерогенности соответствует более поздним этапам микрофазового разделения и характеризуется выделением микровключений практически чистого ПУ и доменов ПС, в которые внедрены проходные цепи ПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
2. *Sperling L.H.* Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York; London: Plenum Press, 1981.

3. *Sperling L.H.* // *Advances in Interpenetrating Polymer Networks* / Ed. by D. Klempler, K. Frisch. Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1994. V. 4. P. 1.
4. *Lipatov Y.S.* // *Advances in Interpenetrating Polymer Networks* / Ed. by K. Frisch, D. Klempler. Lancaster: Technomic Publ., 1989. V. 1. P. 261.
5. *Липатов Ю.С., Шилов В.В.* // *Успехи химии*. 1984. Т. 53. № 7. С. 1197.
6. *Lipatov Y.S.* *Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks*. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
7. *Hourston D.J., Zarandouz M.* // *Advance in Interpenetrating Polymer Networks*/Ed. by D. Klempler, K. Frisch. Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1994. V. 2. P. 101.
8. *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. 75.
9. *Alekseeva T.T., Lipatov Y.S., Babkina N.V., Grishchuk S.I., Yarova N.V.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 2. P. 419.
10. *Widmaier J.M., Meyer G.C.* // *Advances in Interpenetrating Polymer Networks* / Ed. by D. Klempler, K. Frisch. Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1989. V. 1. P. 155.
11. *Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Протасеня Л.А., Дударенко Г.В., Грищук С.И.* // *Вопросы химии и хим. технологии*. 2006. № 6. С. 108.
12. *Бабкина Н.В., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Сорочинская Л.А., Дацюк Ю.И.* // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 7. С. 1231.
13. *Игнатова Т.Д., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Сорочинская Л.А.* // *Докл. НАН Украины*. 2007. № 11. С. 135.
14. *Conway B.E., Tong S.C.* // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 46. № 147. P. 113.
15. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*. Киев: Наукова думка, 1982.
16. *Vonk C.G.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1975. V. 8. № 2. P. 340.
17. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Л.: Химия, 1990.
18. *Fox T.G.* // *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956. V. 1. № 2. P. 123.
19. *Couchman P.R., Karasz F.E.* // *Macromolecules*. 1978. V. 11. № 1. P. 117.
20. *Bonatr R., Muller E.H.* // *J. Macromol. Sci. B.* 1974. V. 10. № 1. P. 177.
21. *Hosemann R., Bagchi S.N.* *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Amsterdam: North Holland. Co, 1962.
22. *Tran-Cong Q., Nagaki T., Nakagawa T., Yano O., Soen T.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 6. P. 2720.
23. *Tamai T., Iwagawa A., Tran-Cong Q.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 25. P. 7486.
24. *Imagawa A., Tran-Cong Q.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 8388.
25. *Harada A., Tran-Cong Q.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 6. P. 1643.
26. *Debye P., Bueche A.M.* // *J. Appl. Phys.* 1949. V. 20. № 6. P. 518.

Sequential Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polystyrene

**Yu. P. Gomza, V. V. Klepko, Yu. S. Lipatov, T. T. Alekseeva,
L. A. Sorochinskaya, S. D. Nesin, and N. V. Yarova**

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

e-mail: att7@yandex.ru

Abstract—The formation of microheterogeneous sequential semi-interpenetrating polymer networks based on network polyurethanes with different molecular masses of chain segments between crosslinks and a linear polystyrene has been studied by DSC and small-angle X-ray scattering. It has been shown that variation in the molecular mass of polymer segments between polyurethane network junctions affects the formation of the linear component of semi-interpenetrating polymer networks. As a result, the material structure may change in a wide range from a nearly single-phase system to a two-phase one. SAXS measurements indicate that there is a symbate dependence between the degree of segregation of components of sequential semi-interpenetrating polymer networks and their microheterogeneous structure on the internetwork space. Two hierarchical heterogeneity levels are found to exist in polymer networks, and the features of each of these levels are analyzed.