

- sek E. // *Physica status solidi*. -2007. -4, № 3. -P. 774—777.
14. Ritchie J.E., Crisp J.A. // *Anal. Chim. Acta*. -2003. -496, № 1–2. -P. 65—71.
 15. Wu P.W., Holm S.R., Doung A.T. et al. // *Chem. Materials*. -1997. -9, № 4. -P. 1004—1011.
 16. Mustarelli P., Quartarone E., Tomasi C., Magistris A. // *Solid State Ionics*. -1996. -86–88, Pt 1. -P. 347—351.
 17. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А. и др. // *Доп. НАН України*. -2010. -№ 8. -С. 157—162.
 18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
 19. Michau M., Barboiu M. // *J. Materials. Chem*. -2009. -19, № 34. -P. 6124—6131.
 20. Aparicio M., Duran A. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* -2004. -31, № 1–3. -P. 103—107.
 21. Jalani N.H., Dunn K., Datta R. // *Electrochim. Acta*. -2005. -51, № 3. -P. 553—560.
 22. Honma I., Nomura S., Nacajima H. // *J. Membrane Sci.* -2001. -185, № 1. -P. 83—94.
 23. Chen H.W., Chang F.C. // *Polymer*. -2001. -42, № 24. -P. 9763—9769.
 24. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // *J. Polymer Sci.: Pt B: Polymer Physics*. -1995. -33, № 12. -P. 1737—1750.
 25. Gray F.M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. -New York: VCH Publ., Inc., 1991.
 26. Migahed M.D., Ahmed M.T., Kotp A.E. // *J. Macromol. Sci.: Pt B – Physics*. -2005. -44, № 1. -P. 43—53.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка

Поступила 30.11.2010

УДК 541.64:539.2:536.7

Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, О.И. Антоненко, Т.Т. Тодосийчук

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ *IN SITU* БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЛИНЕЙНЫХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для формирующихся *in situ* смесей полиметилметакрилата (ПММА) с полиуретанами (ПУ) разной химической природы определены время достижения максимальной скорости полимеризации метилметакрилата и степень конверсии компонентов при этой скорости, а также степень конверсии компонентов и доля образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения для смесей ПММА/ПУ и полистирол/ПУ. Показано, что значения определяемых параметров зависят от химической природы компонентов и их термодинамической совместимости в реакционной системе.

ВВЕДЕНИЕ. В последние десятилетия большое внимание уделяется реакционному смешению полимеров [1, 2], частным случаем которого является формирование *in situ* полимерных смесей [3, 4]. Ранее в наших работах по исследованию смесей несовместимых линейных полимеров, компоненты которых образуются одновременно по реакциям с разными механизмами (радикальной полимеризации и полиприсоединения) [5—9], было установлено, что изменение условий протекания одной из них влияет на скорость образования второго компонента. На определенных стадиях реакций образования компонентов в смеси происходит фазовое разделение. Показано, что на начальных стадиях оно осуществляется по механизму спиноподобного распада, при этом начальные стадии фазо-

вого разделения не влияют на кинетику реакций.

Для более полного понимания процесса формирования таких смесей целесообразным представляется исследование влияния химической природы смешиваемых компонентов на ряд параметров, характеризующих этот процесс, в частности, на время достижения максимальной скорости реакции полимеризации и степень конверсии компонентов при этой скорости, а также на степень конверсии и долю образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения. Эти знания важны, поскольку условия формирования смеси (проходящие химические реакции и индуцированное ими фазовое разделение) определяют конечную морфологию, а следовательно, и свойства получаемого полимерного материала. С этой целью бы-

© Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, О.И. Антоненко, Т.Т. Тодосийчук, 2011

ли изучены кинетика реакций и фазовое разделение при формировании *in situ* трех бинарных смесей линейных полимеров разного состава, отличающихся химической природой компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Объектами исследования были смеси полиметилметакрилата (ПММА) с двумя полиуретанами (ПУ) с различной природой как гибких, так и жестких блоков. Первый синтезирован из макродиизоцианата на основе олиготетраметилэтиленгликоля (ОТМЭГ) с $M=1000$, гексаметилендиизоцианата в соотношении 1:2 и диэтиленгликоля как удлинителя цепи (ПУ-1), второй — из макродиизоцианата на основе олигопропиленгликоля (ОПГ) с $M=1000$, смеси 2,4- и 2,6-толуилдиизоцианата (65:35) при соотношении 1:2 и бутандиола как удлинителя цепи (ПУ-2). Также исследована смесь полистирола (ПС) с ПУ-2. В готовые уретановые смеси вводили рассчитанное количество метилметакрилата (ММА) или стирола с растворенным в них инициатором α, α' -азо-бис-изобутиронитрилом (0.005 моль/л для ММА и 0.02 моль/л для стирола). Катализатором уретанообразования для ПУ-1 был дибутилдилауринат олова ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), ПУ-2 синтезировали без катализатора. Совместные реакции полиприсоединения и полимеризации проводили при 333 К. Кинетику этих процессов изучали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А. Разделение реакций уретанообразования и полимеризации ММА или стирола осуществляли по методике, описанной в работе [10]. Кинетические кривые образования ПММА и ПС были типичными для радикальной полимеризации с автоускорением (гель-эффектом) [11]. Из кинетических кривых дифференцированием зависимости степени превращения α от времени t определяли скорость реакции $d\alpha/dt$. Располагая данными о степени конверсии компонентов, рассчитывали долю образовавшихся полимеров w_i (по отношению к общей массе реакционной смеси) по соотношению $w_i = \alpha_i W_i / W$, где α_i — степень конверсии компонента i , W_i — его доля в исходной смеси, а $W=1$.

Фазовое разделение в формирующихся смесях изучали методом светорассеяния [12, 13]. Реакционные смеси помещали между двумя стеклами в виде сэндвича в камеру прибора светорассеяния, нагретую до 333 К, и наблюдали за изменением интенсивности светорассеяния I со временем t . По излому на зависимости $I = f(t)$ оценивали время начала фазового разделения. Поскольку на

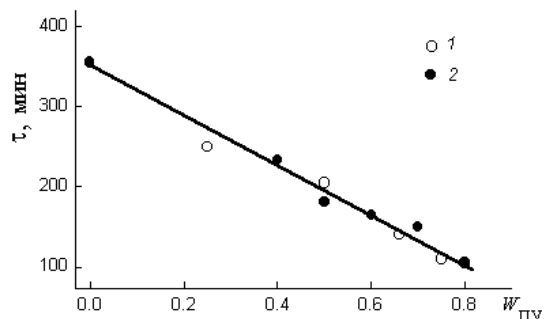


Рис. 1. Зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации ММА от состава исходных смесей ПММА/ПУ-1 (1) и ПММА/ПУ-2 (2).

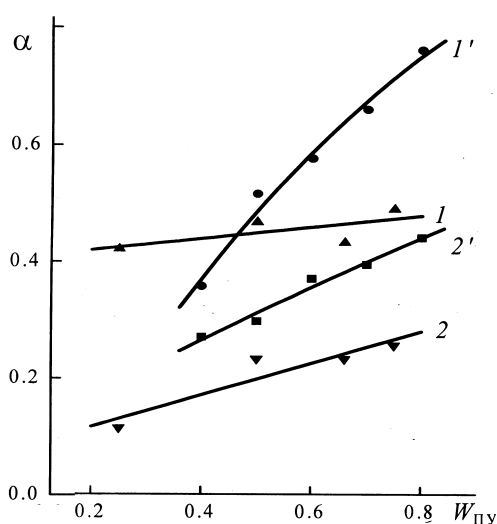


Рис. 2. Зависимость степени конверсии ММА (1, 1') и NCO-групп (2, 2') при максимальной скорости полимеризации ММА от состава исходных смесей ПММА/ПУ-1 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

начальных стадиях фазового разделения зависимость $\ln I = f(t)$ оказалась прямолинейной [5, 7, 9], для характеристики кинетики фазового разделения в процессе реакций формально была использована теория Кана–Хилларда спиноподобного механизма фазового разделения [14], согласно которой зависимость интенсивности светорассеяния от времени описывается соотношениями в виде [15]:

$$I = I_0 \exp[2R(q)t] \quad (1)$$

или

$$\ln(I/I_0) = 2R(q)t, \quad (2)$$

где $R(q)$ — фактор “усиления”, который характеризует скорость нарастания флуктуаций концентрации при изотермическом фазовом разделении.

На рис. 1 приведена зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации

ММА, а на рис. 2 — степени конверсии ММА и NCO-групп (последняя является характеристикой реакции уретанообразования) при этой скорости от содержания ПУ в исходных смесях. Зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации ММА от содержания ПУ независимо от его химической природы описывается одной и той же кривой (рис. 1). В то же время степени конверсии ММА при максимальной скорости его полимеризации в смесях с ПУ на основе ОТМГ и ОПГ существенно различаются (рис. 2).

Так, при малых концентрациях ПУ степень конверсии ММА в смесях ПММА/ПУ-2 меньше, чем в смесях ПММА/ПУ-1. С увеличением концентрации ПУ степень конверсии ММА в смесях ПММА/ПУ-2 существенно возрастает и превышает степень конверсии ММА в смесях ПММА/ПУ-1. Степень конверсии NCO-групп для обоих ПУ возрастает с увеличением их концентрации в смесях практически одинаково независимо от химической природы, при этом степень конверсии для ПУ-2 даже без катализатора выше, чем для ПУ-1. Существенный рост скорости полимеризации ММА при увеличении концентрации ПУ-2 может быть обусловлен большей скоростью образования ПУ-2, чем ПУ-1, и, следовательно, большей вязкостью системы при максимальной скорости полимеризации ММА, приводящей к падению величины константы скорости обрыва цепи [11].

Следует отметить, что зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации ММА в среде ПУ разной химической природы от состава исходных смесей описывается одной и той же кривой, в то время как степень конверсии ММА в максимумах разная. Это происходит вследствие того, что разница в исходных вязкостях макродиизоцианатов на основе ОПГ и ОТМГ компенсируется разными скоростями реакции уретанообразования (степенями конверсии для ПУ) [16], то есть в процессе реакции вязкости среды обеих смесей становятся близкими. Несмотря на возможно большую вязкость макродиизоцианата на основе ОТМГ, степень конверсии для ПУ на его основе при максимальной скорости полимеризации ММА меньше, чем для ПУ на основе ОПГ (см. кривые 2 и 2' на рис. 2), то есть действительно скорость реакции образования ПУ-1 меньше, чем ПУ-2.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости степени конверсии ММА и NCO-групп, а также доли образовавшихся ПММА и ПУ в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей. Вид-

но, что в начале фазового разделения эти величины для всех исходных составов в системе с ПУ-2 больше, чем в системе с ПУ-1. На основе полученных данных можно предположить, что совместимость компонентов в системе ПММА/ПУ-2 больше, чем в системе ПММА/ПУ-1. Такое утверждение можно сделать, если рассмотреть исследуемые системы с термодинамических позиций. Представляя формирующиеся системы ПММА/ПУ

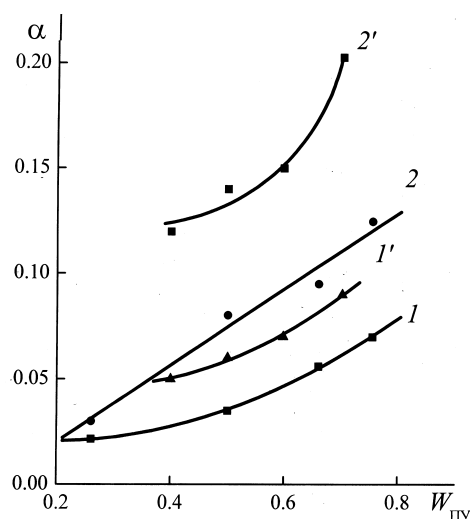


Рис. 3. Зависимость степени конверсии ММА (1, 1') и NCO-групп (2, 2') в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей ПММА/ПУ-1 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

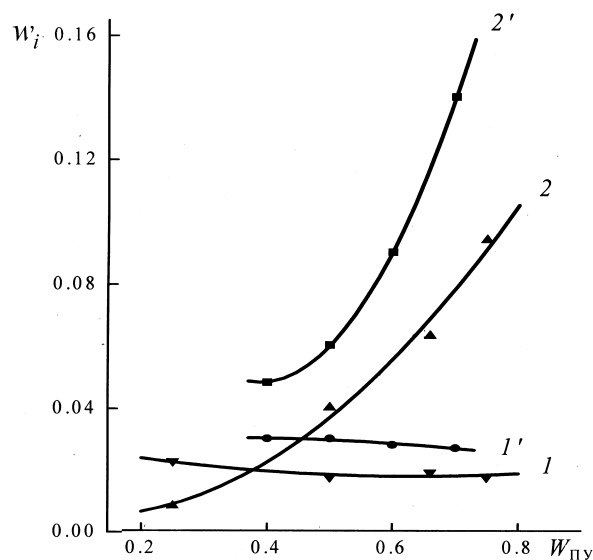


Рис. 4. Зависимость доли образовавшихся ПММА (1, 1') и ПУ (2, 2') в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей ПММА/ПУ-1 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

как тройные смеси полимер 1—полимер 2—растворитель, где в качестве растворителя может быть смесь ММА с уретановыми компонентами, и принимая, что параметры термодинамического взаимодействия ПММА с ММА и ПУ с уретановыми компонентами равны нулю [4], можно записать выражение для общего параметра термодинамического взаимодействия в виде:

$$\chi_{\text{общ}} = \chi_{\text{ПММА/урет.комп}} \Phi_{\text{ПММА}} \Phi_{\text{урет.комп}} + \chi_{\text{ПММА/ПУ}} \Phi_{\text{ПММА}} \Phi_{\text{ПУ}} + \chi_{\text{ММА/урет.комп}} \Phi_{\text{ММА}} \Phi_{\text{урет.комп}} + \chi_{\text{ММА/ПУ}} \Phi_{\text{ММА}} \Phi_{\text{ПУ}} \quad (3)$$

где χ_{ij} — термодинамические параметры парных взаимодействий, а Φ_i — массовые доли компонентов в реакционной смеси.

Поскольку рассматриваются системы в момент начала фазового разделения, параметры $\chi_{\text{общ}}$ и $\chi_{\text{ПММА/ПУ}}$ являются положительными. Из того факта, что для одного и того же состава исходной смеси в момент начала фазового разделения $\Phi_{\text{ПММА}}$ и $\Phi_{\text{ПУ}}$ для смеси ПММА с ПУ-2 выше, чем для смеси ПММА с ПУ-1 (рис. 4), следует, что в первой системе параметр $\chi_{\text{общ}}$ достигает величины, при которой начинается фазовое разделение, при больших концентрациях образовавшихся ПММА и ПУ, чем во второй системе. Из уравнения (3) видно, что для системы ПММА/ПУ-2 величина $\chi_{\text{общ}}$ при которой начинается фазовое разделение, достигает такого же значения, как и для системы ПММА/ПУ-1, при меньших значениях параметров термодинамического взаимодействия, входящих в это уравнение, то есть компоненты в системе ПММА/ПУ-2 более совместимы, чем в системе ПММА/ПУ-1.

Следует отметить, что величины $2R(q)$, характеризующие скорость фазового разделения, для смесей ПММА/ПУ-2 больше, чем для смесей ПММА/ПУ-1 (таблица). Эти данные как будто противоречат предположению о том, что совместимость компонентов в смеси ПММА/ПУ-1 меньше, чем в смеси ПММА/ПУ-2. Однако в работе [5] было показано, что для системы ПММА/ПУ-1 на зависимостях $\ln I = f(t)$, из наклонов которых рассчитываются величины $2R(q)$, на более поздних стадиях реакции наблюдаются вторые прямолинейные участки с большим наклоном, что свидетельствует о возрастании скорости фазового разделения на этих стадиях, причина чего пока неясна.

Влияние совместимости компонентов на начало фазового разделения более четко можно наблюдать при замене ПММА на ПС в смесях с ПУ одной и той же химической природы, в данном

Зависимость времени начала фазового разделения t и его скорости $2R(q)$ от состава исходных реакционных смесей

Состав смесей, % мас.	ПММА/ПУ-1 [5]		ПММА/ПУ-2 [7]		ПС/ПУ-2 [9]	
	t , мин	$2R(q) \cdot 10^4$, с ⁻¹	t , мин	$2R(q) \cdot 10^4$, с ⁻¹	t , мин	$2R(q) \cdot 10^4$, с ⁻¹
75/25	66	3.80				
70/30					12.5	16.70
60/40			62	2.83		
50/50	41	4.75	58	2.81	15.0	14.20
40/60			34	7.78	22.0	12.00
34/66	48	3.42				
30/70			51	6.34	22.5	9.80
25/75	56	1.51				
20/80			78	5.80		

случае с ПУ на основе ОПГ. Как видно из таблицы, для систем с ПС времена начала фазового разделения существенно меньше, а скорости фазового разделения больше, чем для систем с ПММА. Из рис. 5 и 6, на которых в зависимости от состава исходных смесей приведены степень конверсии компонентов и массовая доля образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения, видно, что степень конверсии стирола и доля ПС значительно меньше, чем степень конверсии ММА и доля ПММА (кривые 1 и 1' соответственно). Аналогично степень конверсии NCO-групп и доля

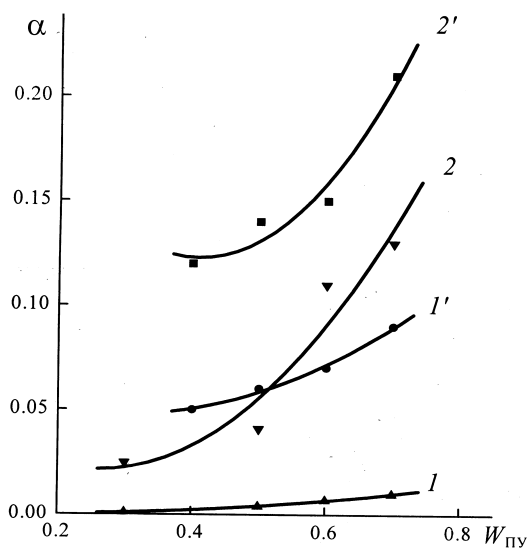


Рис. 5. Зависимость степени конверсии стирола (I), ММА (I') и NCO-групп (2, 2') в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей ПС/ПУ-2 (I, 2) и ПММА/ПУ-2 (I', 2').

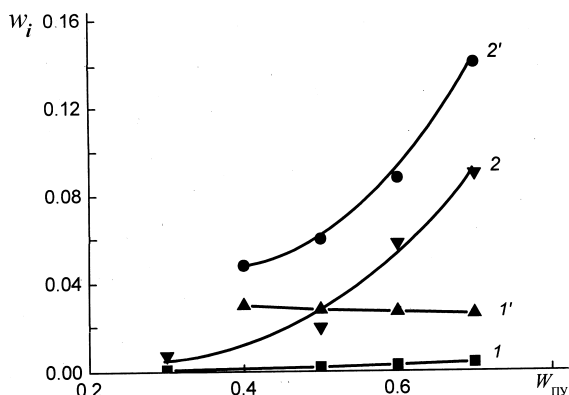


Рис. 6. Зависимость доли образовавшихся ПС (1), ПММА (1') и ПУ (2, 2') в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей ПС/ПУ-2 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

ПУ-2 в момент начала фазового разделения в смесях с ПС меньше, чем в смесях с ПММА (кривые 2 и 2' соответственно), что связано с меньшей совместимостью ПУ-2 с ПС, чем с ПММА [9].

Приведенные результаты показывают, что процесс формирования *in situ* смесей ПММА/ПУ-1, ПММА/ПУ-2 и ПС/ПУ-2 имеет общие закономерности независимо от химической природы исходных компонентов. В частности, для исследуемых смесей характер концентрационной зависимости степени конверсии компонентов практически одинаков как в области максимума скорости полимеризации, так и в области начала фазового разделения. Одинаков также и характер зависимости доли образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей. Изменение химической природы смешиваемых компонентов сказывается лишь на абсолютных величинах определяемых параметров, что обусловлено как различной реакционной способностью компонентов, приводящей к различным скоростям реакций образования одного компонента в присутствии другого, так и их различной термодинамической совместимостью друг с другом.

Авторы благодарят доктора химических наук А.Е. Нестерова за детальное и квалифицированное обсуждение экспериментальных результатов.

РЕЗЮМЕ. Для смесей полиметилметакрилату (ПММА) з поліуретанами (ПУ) різної хімічної природи, які формуються *in situ*, визначено час досягнення мак-

симальної швидкості полімеризації метилметакрилату і ступінь конверсії компонентів при цій швидкості, а також ступінь конверсії компонентів і частку утворених полімерів у момент початку фазового розділення для сумішей ПММА/ПУ і полістирол/ПУ. Показано, що значення цих параметрів залежать від хімічної природи компонентів та їх термодинамічної сумісності в реакційних сумішах.

SUMMARY. The time of reaching of maxima reaction rate of methyl methacrylate polymerization and the conversion degree of components at this rate were determined for the mixtures of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polyurethanes (PU) with different chemical nature forming *in situ*. The conversion degree of components and fraction of formed polymers at the moment of the phase separation onset for the mixtures of PMMA/PU and polystyrene/PU were determined too. It was shown that the values of these parameters depend on chemical nature of components and their thermodynamic compatibility in the reaction mixtures.

1. Utracki L.A. Polymer Alloy and Blends: Thermodynamics and Rheology. -Munich: Hanser Publ., 1989.
2. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 10. -С. 972—984.
3. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Adv. Polym. Sci. -2007. -**208**. -P. 1—234.
4. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster-Basel: Technomic Publ. Co., 1997.
5. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Int. -2002. -**51**, № 9. -P. 772—780.
6. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I. // Ibid. -2003. -**52**, № 5. -P. 664—669.
7. Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2004. -**46**, № 9. -С. 1549—1557.
8. Игнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф., Нестеров А.С., Ярова Н.В. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 12. -С. 109—113.
9. Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Липатов Ю.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2009. -**51**, № 7. -С. 1165—1173.
10. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. -1989. -**307**, № 4. -С. 883—887.
11. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. -М.: Наука, 1974.
12. Reich S., Cohen Y. // J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed. -1981. -**19**, № 8. -P. 1255—1267.
13. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V. et al. // React. Funct. Polym. -1997. -**33**, № 2-3. -P. 351—357.
14. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. -1965. -**42**, № 1. -P. 93—99.
15. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. // Eur. Polym. J. -1970. -**6**, № 8. -P. 1105—1112.
16. Kosyanchuk L.F., Lipatov Yu.S., Babkina N.V. et al. // J. Polym. Mater. -2005. -**21**, № 1. -P. 105—114.