

УДК 541.64:542.952

**Л.Ф.Косянчук, Т.Д.Игнатова, О.И.Антоненко, Л.А.Воронцова, О.В.Бабич, В.Ф.Шумский**  
**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОЭФИРНОГО БЛОКА**  
**И СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ**  
**ПОЛУ-ВПС ПОЛИУРЕТАН/ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ**

Изучены процессы формирования *in situ* полу-ВПС на основе линейного полиметилметакрилата (ПММА) и сеччатого полиуретана (ПУ) с разной молекулярной массой (ММ) олигоэфирного блока (олигодиетилэнгликольадипината (ОДА) с ММ 800, 1500 и 2500), а также при разном соотношении исходных компонентов смесей ПУ/ПММА с ПУ на основе ОДА-1500. Исследованы кинетика одновременно протекающих реакций, индуцированное ими фазовое разделение и морфологические структуры конечных продуктов. Показано, что с увеличением ММ ОДА скорость полимеризации растет, а скорость образования ПУ снижается. При этом ускоряется процесс фазового разделения, в результате чего формируются фазоразделенные структуры с большими размерами. В смесях ПУ/ПММА разного состава с увеличением содержания ПММА скорости обеих реакций уменьшаются, и процесс фазового разделения замедляется, что приводит к образованию более мелких фазоразделенных структур.

**ВВЕДЕНИЕ.** Для усиления физико-механических свойств, в частности ударопрочности одного из наиболее распространенных пластиков — полиметилметакрилата (ПММА) — в него вводят эластомерные латексы (каучуки) [1, 2] или получают полу-ВПС, где вторым компонентом являются сшитые полиуретаны (ПУ) на основе простых или сложных олигоэфиров [3–5]. Так, например, для получения ударопрочного ПММА нами была сформирована полу-ВПС, где вторым компонентом был сшитый ПУ на основе олигодиетилэнгликольадипината (ОДА) с молекулярной массой (ММ) 800, гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и сшивающего агента триметилпропана (ТМП) при соотношении ПУ/ПММА 30/70 % мас. [5]. Установлено, что добавка ПУ в ПММА действительно улучшает его физико-механические характеристики. Кроме того, показано, что введение нанонаполнителя (3 % мас. аэросила) в исходную реакционную смесь приводит к формированию полу-ВПС с более тонкой структурой и улучшенными свойствами [5]. Аналогичный результат достигнут и при использовании олигоазоинициатора, который содержит фрагменты полиуретановой цепи и вызывает полимеризацию ММА с образованием сополимеров, играющих роль компатибилизаторов данной полу-ВПС [6].

Формирование таких полу-ВПС или полных ВПС позволяет получать очень хорошие ударопрочные материалы, так как становится возможным варьировать размеры включений одной фазы в другую в очень широких пределах (от нескольких нанометров до нескольких микрометров) в зависимости от концентрации и плотности сшивки ПУ. Авторы работы [4] исследовали смеси ПУ/ПММА с ПУ на основе олиготетраметиленгликоля с ММ 2000 в диапазоне 0–20 % ПУ. Густоту сетки варьировали выбором разного соотношения алифатического триизоцианатного аддукта и алифатического диизоцианата. При этом подбирали ингредиенты и проводили реакцию таким образом, чтобы формирование ПММА начиналось в частично, но еще не полностью сформированной ПУ-сетке. На основании полученных результатов авторы пришли к выводу, что размеры включений ПММА в ячейках ПУ-сетки, а следовательно, оптические и механические свойства конечных продуктов, определяются плотностью сшивки набухшей ПУ-сетки в начале полимеризации ММА. Показано, что ударопрочность ПММА не может быть улучшена только увеличением содержания ПУ как в случае получения экструзионного высокоударного ПММА, усиленного латексными частицами с фиксированной морфологией, а должны быть учтены все параметры син-

теза, влияющие на густоту сшивки набухшей ПУ-сетки в начале полимеризации ММА. Одним из таких параметров может быть ММ олигоэфиров, используемых в синтезе ПУ [7].

Поскольку фазовое разделение в полу-ВПС происходит одновременно с реакциями образования входящих в нее компонентов, формирование конечной фазоразделенной морфологии, а значит, и свойства продуктов определяются соотношением скоростей реакций образования составляющих полу-ВПС и фазового разделения. Основными факторами, влияющими на ход химических реакций и индуцируемое ими фазовое разделение, являются природа и ММ составляющих полу-ВПС, выбор соответствующих катализаторов и инициаторов, температура проведения реакции, соотношение групп NCO/OH, состав смеси.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании процесса формирования *in situ* полу-ВПС ПУ/ПММА разного состава с разной ММ олигоэфирного блока ПУ. Изучали кинетику одновременно протекающих реакций, фазовое разделение в ходе реакций и структуру полученных продуктов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Объектами исследования были смеси ПУ/ПММА различного состава с ПУ-компонентой, которая имела разную ММ олигоэфирного блока. Полиуретан синтезировали из макродиизоцианата на основе ОДА с ММ 800, 1500 и 2500 и ГМДИ, взятых в соотношении 1:2, и ТМП как сшивателя цепи. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество метилметакрилата (ММА) с растворенным в нем инициатором (динитрилом азобисизомаасляной кислоты), концентрация которого составляла  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Одновременные реакции полиприсоединения (образование ПУ) и свободнорадикальной полимеризации (образование ПММА) проводили при 60 °С.

Кинетику одновременного образования ПУ и ПММА изучали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А. Разделение кинетических процессов образования ПУ и ПММА из экспериментальных кривых тепловыделения при одновременном протекании реакций в смеси осуществляли согласно работе [8], исходя из предположения об аддитивном вкладе теплоты образования каждого компонента смеси в суммарное тепловыделение при ее формировании.

Площадь под кривой тепловыделения, относящуюся к полимеризации ММА, определяли вычитанием площади, которая отвечает за тепловыделение при образовании ПУ, из общей площади тепловыделения. Зная теплоту полимеризации ММА [9], рассчитывали его конверсию. Площадь под кривой тепловыделения, которая соответствует образованию уретана, находили, используя значения степени завершенности этой реакции, полученные независимо (титрование групп NCO методом Стагга [10]). Относительная погрешность определения кинетических параметров составляла 10 %.

Процессы фазового разделения при формировании *in situ* смесей ПУ/ПММА исследовали методом светорассеяния согласно работе [11]. Морфологическую структуру смесей изучали с помощью оптического микроскопа МБИ-6.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетика реакций образования ПУ и ПММА.** Для изучения влияния ММ олигоэфирного блока ПУ-компоненты на процесс формирования смесей исследована кинетика образования компонентов в одновременных полу-ВПС ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. и кинетика реакции уретанообразования при 60 °С. ПУ синтезированы форполимерным способом из макродиизоцианатов на основе ОДА с ММ 800, 1500 и 2500, ГМДИ и ТМП как сшивателя цепи.

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования ПУ с ОДА-800 и ОДА-1500. Из рисунка видно, что с увеличением ММ олигоэфира скорость и константа скорости уретанообразования (табл. 1) падают. Снижение скорости реак-

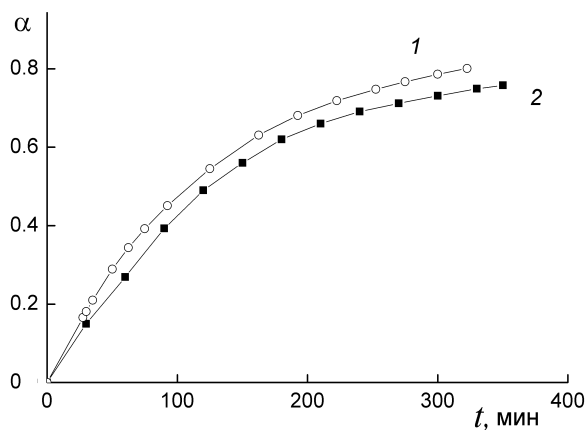


Рис. 1. Кинетические кривые образования ПУ с ОДА-800 (1) и ОДА-1500 (2).

Т а б л и ц а 1

**Кинетические параметры реакции образования исходного ПММА и ПУ и ПММА в полу-ВПС ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. при различной ММ олигоэфирного блока ПУ**

| ММ                  | $K_{\text{ПУисх}}$           | $K_{\text{ПУсм}}$ | ПММА           |          |                |                           |
|---------------------|------------------------------|-------------------|----------------|----------|----------------|---------------------------|
|                     | $\cdot 10^3$ ,<br>л/моль·мин |                   | $t_0$ ,<br>мин | $\alpha$ | $t_1$ ,<br>мин | $W_{\text{max}}$ ,<br>мин |
| 800                 | 17.20                        | 10.72             | 88             | 0.176    | 135            | 0.0190                    |
| 1500                | 16.80                        | 7.78              | 65             | 0.150    | 123            | 0.0232                    |
| 2500                | —                            | 5.96              | 60             | 0.150    | 113            | 0.0220                    |
| ПММА <sub>исх</sub> |                              |                   | 195            | 0.207    | 265            | 0.0080                    |

П р и м е ч а н и я. Здесь и в табл. 2  $t_0$  — время начала автоускорения;  $t_1$  — время достижения  $W_{\text{max}}$ ;  $\alpha$  — в момент начала автоускорения.

ции связано как с уменьшением концентрации реагирующих компонентов, так и с некоторым падением константы скорости реакции. Подобные результаты описаны в монографии [12]. В работах [13, 14] установлена зависимость константы скорости реакции изоцианатов со спиртами в полярных средах от концентрации реагирующих веществ, обусловленная специфической сольватацией реагирующих групп молекулами полярных растворителей. Сходство полярности и природы функциональных групп реакционной полиуретановой смеси и полярности растворителей позволили автору работы [12] связать изменения константы скорости образования ПУ также с влиянием специфической сольватации. Уменьшение концентрации изоцианатных групп с увеличением ММ макродиизоцианата приводит к снижению степени специфической сольватации, что в свою очередь приводит к некоторому снижению константы скорости реакции.

Подобная картина наблюдается и при образовании ПУ с различной ММ олигоэфирного блока в смеси ПУ/ПММА: с увеличением ММ падают скорости (рис. 2) и константы скорости реакции (табл. 1).

Скорость полимеризации ММА в смеси выше, чем скорость полимеризации чистого ММА (рис. 2, 3) вследствие более высокой исходной вязкости в реакционных смесях, обуславливающей снижение константы скорости обрыва цепи, величина которой зависит от вязкости систе-

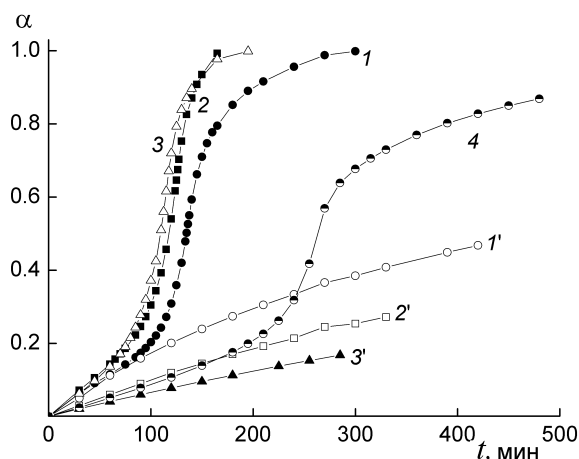


Рис. 2. Кинетические кривые образования ПММА (1–3) и ПУ (1'–3') в смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. с ОДА-800 (1–1'), ОДА-1500 (2–2'), ОДА-2500 (3–3'), а также чистого ПММА (4).

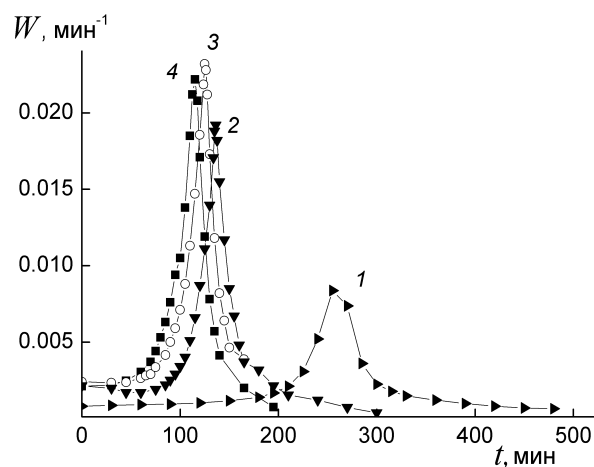


Рис. 3. Временная зависимость приведенной скорости полимеризации чистого ММА (1) и в смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. с ОДА-800 (2), ОДА-1500 (3) и ОДА-2500 (4).

мы [15]. При этом с увеличением ММ олигоэфирного блока скорость полимеризации возрастает в ряду ММ: 800 < 1500 < 2500, время начала автоускорения (индукционный период) уменьшается, а степень превращения ММА в момент автоускорения имеет тенденцию к уменьшению. Время достижения максимального значения приведенной скорости падает (рис. 3, табл. 1), а ее величина возрастает с увеличением ММ олигоэфирного блока от 800 до 1500 и незначительно падает при ММ 2500.

Наблюдаемые изменения можно связать со значительным ростом вязкости исходной реакционной смеси, влияющей на соотношение скоростей реакций инициирования и обрыва цепи. Очевидно, при ММ олигоэфира 1500 диффузия лимитирует только реакцию обрыва цепи [15], дальнейший рост вязкости (при ММ олигоэфира 2500) сказывается на эффективности и скорости инициирования (эффект клетки), что приводит к небольшому падению скорости полимеризации.

Подобную ситуацию наблюдали в работе [7] при формировании последовательных полу-ВПС ПУ/полибутилметакрилат (ПБМА), когда проходила полимеризация набухшего в ПУ бутилметакрилата (БМА). ПУ предварительно получали сшиванием ТМП макродиизоцианата на основе олигопропиленгликоля с разной ММ и толулидиизоцианата. Увеличение приведенной скорости полимеризации авторы связали с ограничением свободного пространства, что подобно клеточному эффекту. Противоположный эффект влияния ММ олигоэфирного блока на приведенную скорость полимеризации БМА (она росла при уменьшении ММ олигодиола) в одновременных ВПС такого же состава описан в работе [16]. Снижение скорости полимеризации авторы объяснили увеличением вязкости системы за счет возрастания скорости уретанообразования в ряду ММ от 2000 до 500. При таком увеличении вязкости эффективность инициирования, по-видимому, не меняется, но уменьшается скорость обрыва цепи в результате снижения подвижности макрорадикалов ПБМА.

Для установления влияния состава полу-ВПС на процесс ее формирования исследованы смеси при соотношении ПУ/ПММА, равном 30/70, 20/80 и 10/90 % мас. с ПУ на основе ОДА-1500. Кинетические данные образования ПУ и ПММА для этих систем приведены на рис. 4–5 и в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

**Кинетические параметры образования ПММА и ПУ на основе ОДА-1500 в полу-ВПС различного состава**

| ПУ/ПММА,<br>% мас. | $K_{\text{ПУ}} \cdot 10^3$ ,<br>л/моль·мин | $t_0$ ,<br>мин | $\alpha$ | $t_1$ ,<br>мин | $W_{\text{max}}$<br>мин <sup>-1</sup> |
|--------------------|--|----------------|----------|----------------|---------------------------------------|
| 30/70              | 7.78                                       | 65             | 0.150    | 123            | 0.0232                                |
| 20/80              | 7.40                                       | 90             | 0.150    | 154            | 0.0210                                |
| 10/90              | 6.68                                       | 120            | 0.138    | 200            | 0.0119                                |

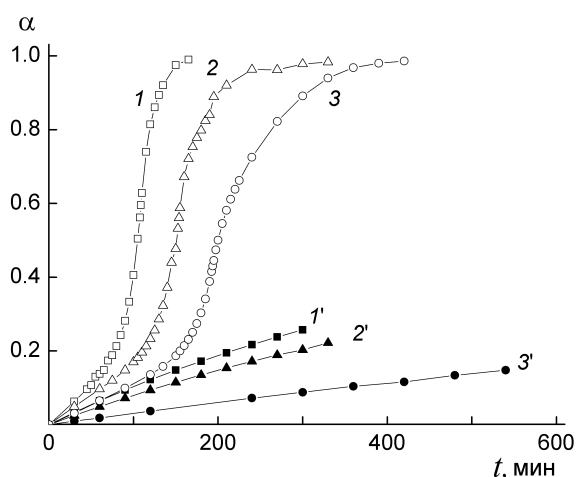


Рис. 4. Кинетические кривые образования ПММА (1–3) и ПУ на основе ОДА-1500 (1'–3') в смесях ПУ/ПММА состава 30/70 (1–1'), 20/80 (2–2') и 10/90 % мас. (3–3').

Из рис. 4 видно, что с ростом содержания ММА в смеси скорость обеих реакций падает, наблюдается тенденция к снижению и константы скорости уретанообразования, как и для смеси ПУ/ПС, изученной нами в работе [17]. Падение скорости реакции образования ПУ вызвано разбавлением системы, которое приводит к падению концентрации реагирующих веществ, а некоторое снижение константы скорости реакции связано с уменьшением доли ассоциатов гидроксилсодержащего сшивателя. Реакционная способность этих ассоциатов благодаря росту основности атома кислорода ОН-групп [18, 19] выше отдельных молекул спирта, а их количество определяется концентрацией последнего. С разбавлением смеси ММА количество ассоциатов уменьшается и падает  $K_{\text{ПУ}}$ .

Падение скорости полимеризации с увеличением концентрации ММА сопровождается увеличением индукционного периода и уменьшением степени превращения ММА в момент автоускорения (табл. 2). Приведенная скорость (рис. 5) также закономерно снижается с ростом содержания ММА, при этом увеличивается время достижения ее максимального значения.

Подобное поведение исследуемых систем закономерно: уменьшение скорости образования ПУ в смеси с увеличением содержания ММА связано с разбавлением системы мономером, а падение скорости полимеризации — со снижением вязкости исходных систем и уменьшением тем-

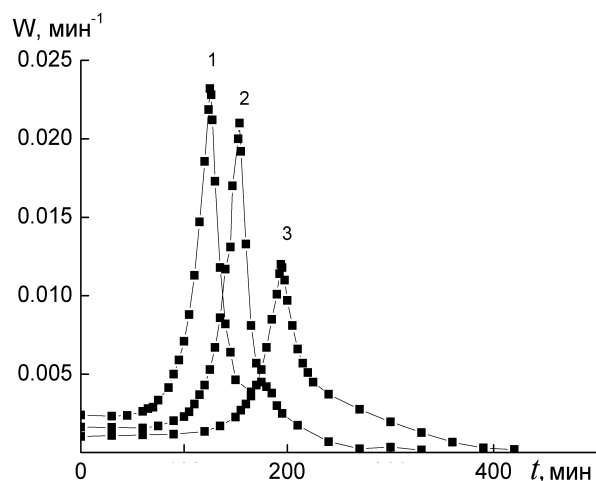


Рис. 5. Временная зависимость приведенной скорости полимеризации ММА в смесях ПУ/ПММА с ОДА-1500 состава 30/70 (1), 20/80 (2) и 10/90 % мас. (3).

па нарастания вязкости за счет более низкой скорости образования ПУ.

**Фазовое разделение.** Поскольку химические реакции образования компонентов смеси сопровождаются фазовым разделением, параллельно с ними этот процесс изучали методом светорассеяния. Известно, что независимо от механизма индуцированного реакцией фазового разделения (нуклеационного или спиnodального) переход системы от однофазного к двухфазному состоянию сопровождается изломом на зависимости интенсивности светорассеяния  $I$  от времени реакции  $t$ . По этому излому определяют время начала фазового разделения. Если в процессе реакции фазовое разделение происходит по механизму спиnodального распада, то зависимость  $I = f(t)$  на начальных стадиях описывается соотношением [20]:

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

где  $R(q)$  — фактор усиления, характеризующий скорость нарастания флуктуаций концентрации при фазовом разделении;  $q$  — волновое число ( $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ ), где  $\lambda$  — длина волны света в среде,  $\theta$  — угол рассеяния).

При механизме нуклеации и роста, а также при спиnodальном механизме фазового разделения на поздних стадиях, когда происходит распад спиnodальных структур, зависимость интенсивности светорассеяния от времени описывается соотношением [21, 22]:

$$I \sim (t - t_0)^\beta, \quad (2)$$

где  $t_0$  — время начала фазового разделения.

Согласно уравнениям (1) и (2) зависимости  $\ln I = f(t)$  и  $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$  должны быть прямолинейными с наклонами  $2R(q)$  и  $\beta$  соответственно.

Для изученных нами смесей ПУ/ПММА состава 30/70 % мас., в которых ПУ образован на основе олигоэфиров с разной ММ, зависимости  $\ln I = f(t)$  и  $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$  приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6, *a* прямолинейные участки на зависимости  $\ln I = f(t)$ , свидетельствующие о спиnodальном механизме фазового разделения, наблюдаются только на более поздних стадиях. На ранних стадиях такие линейные зависимости отсутствуют. В то же время два прямолинейных

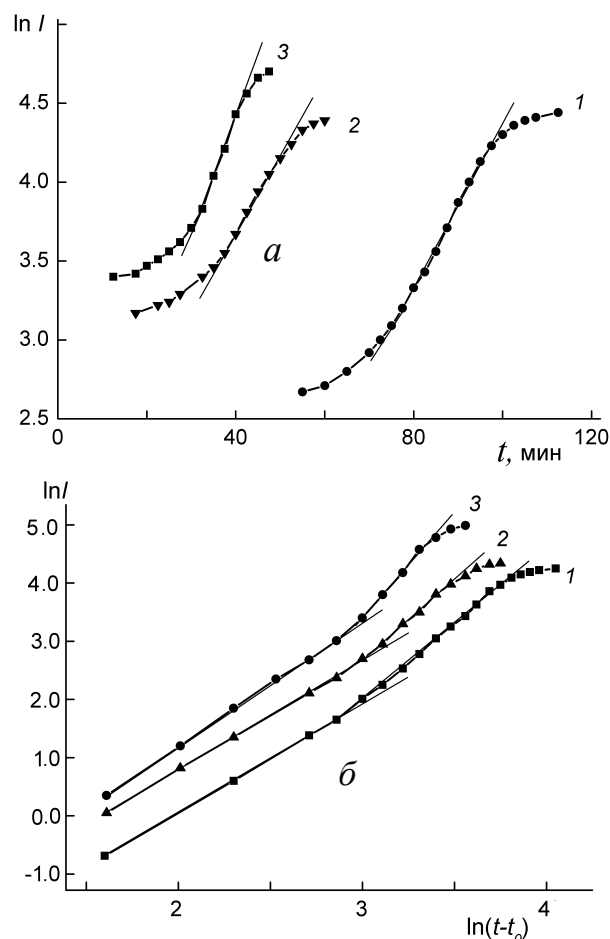


Рис. 6. Зависимость  $\ln I = f(t)$  (а) и  $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$  (б) для смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. с ОДА-800 (1), ОДА-1500 (2) и ОДА-2500 (3). Для наглядности кривые разнесены по оси ординат.

Т а б л и ц а 3

**Параметры фазового разделения полу-ВПС ПУ/ПММА состава 30/70 % мас.**

| ММ блока ПУ | $t_0$ , мин | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $2R(q) \cdot 10^3$ *,<br>$c^{-1}$ | Степень превращения **, % |      | ПУ/ПММА ** |
|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------------------------------|---------------------------|------|------------|
|             |             |           |           |                                   | ПУ                        | ПММА |            |
| 800         | 55.0        | 1.90      | 2.62      | 0.83                              | 10.0                      | 11.0 | 0.29/0.71  |
| 1500        | 17.5        | 1.91      | 3.01      | 0.84                              | 1.7                       | 4.0  | 0.15/0.85  |
| 2500        | 12.5        | 2.06      | 4.00      | 1.28                              | 0.8                       | 2.5  | 0.12/0.88  |

\* 2-й участок; \*\* в начале фазового разделения.

участка (на ранних и поздних стадиях фазового разделения) имеются на зависимости  $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$  (рис. 6, б). Это свидетельствует о том, что на этих стадиях фазовое разделение описывается соотношениями, справедливыми для нуклеационного механизма фазового разделения. Поскольку смесь ПУ/ПММА — это система с верхней критической температурой смешения (ВКТС) [11], а состав ее (30/70 % мас.) далек от критического, то в процессе реакций на первой стадии она пересекает бинадаль, входя в метастабильную область, где фазовое разделение осуществляется по механизму нуклеации и роста. На второй стадии, когда система пересекает спинодаль, входя в область неустойчивых состояний, фазовое разделение происходит по механизму спиноподального распада [23]. Прямолинейные зависимости  $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$  и  $\ln I = f(t)$  на этой стадии могут свидетельствовать о наложении двух механизмов фазового разделения — нуклеационного и спиноподального. Так как процесс нуклеации и роста происходит существенно медленнее спиноподального распада [24], скорость нарастания интенсивности светорассеяния на первой стадии будет меньше, чем на второй, о чем и свидетельствуют данные рис. 6, а.

Отметим, что две стадии фазового разделения наблюдались ранее при получении полу-ВПС на основе ПУ и ПС [25], ПБМА и сополимера стирола с дивинилбензолом [26], при формировании *in situ* смеси линейных полимеров ПУ и ПММА при некритических составах и разном содержании инициатора [27], а также в бинарных смесях готовых полимеров поликарбоната с ПММА [28], ненаполненных и наполненных разными наполнителями смесей поливинилацетата с ПММА [29]. Переход от нуклеационного к спиноподальному ме-

ханизму фазового разделения в полимеризующейся системе, состоящей из смеси диглицидилового эфира бисфенола А с сополимером акрилонитрила и бутадиена с концевыми карбоксильными группами с использованием в качестве отвердителя метиленадианилина (система с ВКТС), исследовали и авторы работы [30]. Такой переход фазового разделения из метастабильной области в нестабильную, авторы назвали вызванным нуклеацией спиноподальным распадом.

Параметры фазового разделения для смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. в зависимости от ММ олигоэфирного блока приведены в табл. 3. Видно, что чем больше ММ олигоэфирного блока, тем быстрее происходит фазовое разделение (уменьшается время начала этого процесса и увеличивается его скорость (возрастают величины  $2R(q)$  и  $\beta$ )).

Из кинетических кривых образования компонентов в смесях ПУ/ПММА (рис. 2) определены степени превращения  $\alpha$  в начале фазового разделения, на основании которых рассчитаны соотношение ПУ/ПММА и доли ПУ и ПММА ( $w$ ) в полимерных смесях в этот момент по формуле:

$$w_{\text{ПУ}} = \frac{\alpha_{\text{ПУ}} P_{\text{ПУ}}}{\alpha_{\text{ПУ}} P_{\text{ПУ}} + \alpha_{\text{ПММА}} P_{\text{ПММА}}}, \quad (3)$$

где  $P_{\text{ПУ}}$  и  $P_{\text{ПММА}}$  — массовые доли исходных мономерных компонентов в реакционной смеси,  $w_{\text{ПММА}} = 1 - w_{\text{ПУ}}$ .

Эти данные также представлены в табл. 3. Видно, что фазовое разделение начинается на самых ранних стадиях реакций полиприсоединения и полимеризации (до автоускорения), когда степени превращения компонентов очень малы. При этом время начала фазового разделения, степень конверсии компонентов и соотно-

шение сформированных продуктов уменьшаются, а скорости фазового разделения повышаются с увеличением ММ олигоэфирного блока как на ранних (нуклеация и рост), так и промежуточных (нуклеация + спиноподобный распад) стадиях фазового разделения. Увеличение скорости фазового разделения с увеличением ММ олигоэфирного блока ПУ может быть связано с увеличением скорости реакции полимеризации (рис. 1 и 2), в результате чего раньше достигаются ММ образующегося ПММА, при которых наступает несовместимость компонентов, а следовательно, раньше начинается фазовое разделение и увеличивается его скорость.

Для смесей ПУ/ПММА разного состава с ПУ на основе ОДА-1500 зависимости  $\ln I = f(t)$  и  $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$  приведены на рис. 7, а параметры фазового разделения, соотношение ПУ/ПММА и доли ПУ и ПММА в начале фазового разделения — в табл. 4. Из рис. 7 видно, что характер фазового разделения в смесях ПУ/ПММА разного состава аналогичен таковому в смесях ПУ/ПММА с разной ММ олигоэфирного блока ПУ (рис. 6), то есть имеется один прямолинейный участок (на второй стадии) на зависимостях  $\ln I = f(t)$  (рис. 7, а) и два прямолинейных участка (на первой и второй стадии) на зависимостях  $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$  (рис. 7, б). Их, вероятно, можно трактовать таким же образом, как и раньше, а именно: на первой стадии фазовое разделение протекает по механизму нуклеации и роста, а на второй — по смешанному, то есть с наложением двух механизмов — спиноподобного и нуклеационного.

Из табл. 4, где приведены параметры фазового разделения для смеси ПУ/ПММА в зависимости от ее состава, следует, что увеличение содержания ПММА в смеси приводит к торможению процесса фазового разделения (время его начала

увеличивается, а скорость уменьшается). Это согласуется с результатами исследования кинетики образования компонентов в смесях, в соответствии с которыми скорости реакций образования как ПУ, так и ПММА уменьшаются при увели-

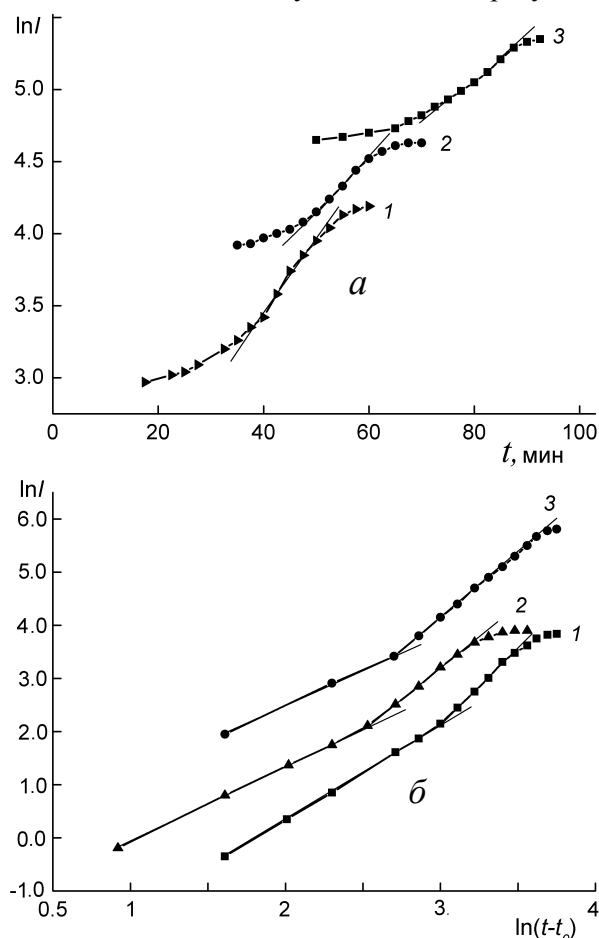


Рис. 7. Зависимость  $\ln I = f(t)$  (а) и  $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$  (б) для смесей ПУ/ПММА с ОДА-1500 состава 30/70 (1), 20/80 (2) и 10/90 % мас. (3). Для наглядности кривые разнесены по оси ординат.

Т а б л и ц а 4

**Параметры фазового разделения полу-ВПС ПУ/ПММА с ОДА-1500**

| ПУ/ПММА,<br>% мас. | $t_0$ , мин | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $2R(q) \cdot 10^3$ ,<br>$c^{-1}$ | Степень превращения **, % |      | ПУ/ПММА ** |
|--------------------|-------------|-----------|-----------|----------------------------------|---------------------------|------|------------|
|                    |             |           |           |                                  | ПУ                        | ПММА |            |
| 30/70              | 17.5        | 1.91      | 3.01      | 0.84                             | 1.7                       | 4.0  | 0.15/0.85  |
| 20/80              | 35.0        | 1.44      | 2.33      | 0.60                             | 2.9                       | 5.7  | 0.11/0.89  |
| 10/90              | 50.0        | 1.30      | 2.20      | 0.45                             | 1.6                       | 5.5  | 0.03/0.97  |

\* 2-й участок; \*\* в начале фазового разделения.

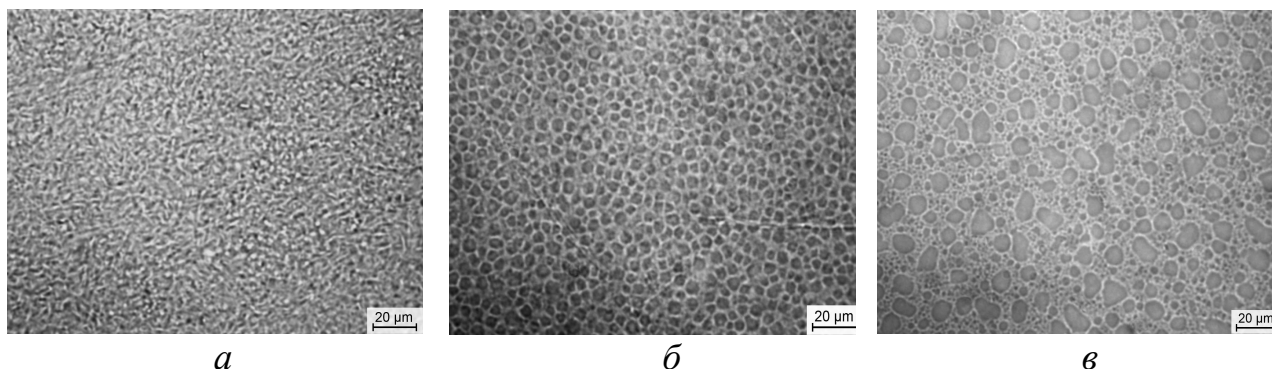


Рис. 8. Микрофотографии сформированной *in situ* смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. с ОДА-800 (а), ОДА-1500 (б) и ОДА-2500 (в).

чении содержания ПММА в системе (рис. 4, табл. 2). Уменьшается и соотношение сформированных компонентов в начале фазового разделения, несмотря на отсутствие симбатности в изменении их степеней превращения с увеличением содержания ММА в исходных смесях (табл. 4).

**Морфология.** Изменение скорости фазового разделения как в смесях ПУ/ПММА с разной ММ олигоэфирного блока ПУ, так и при изменении состава смеси ПУ/ПММА с ПУ на основе ОДА-1500, должно сказаться на их морфологии. На рис. 8 и 9 представлены микрофотографии изученных смесей, полученные с помощью оптической микроскопии. Из рис. 8 видно, как изменяется структура конечных продуктов с изменением ММ олигоэфирного блока ПУ. Так, для смеси ПММА с ПУ на основе ОДА-800 наблюдаются мелкие спиnodальные структуры (рис. 8, а). С увеличением ММ олигоэфирного блока ПУ размеры этих структур увеличиваются (рис. 8, б, в). Такое изменение размеров спиnodальных структур может быть объяснено тем, что фазовое разделение начинается и проходит на ранних стадиях реакций (до автоускорения реакции полимеризации ММА) (рис. 2), где скорость фазового разделения больше скорости химических реакций. Известно [27, 31], что в этих случаях фазовое разделение заканчивается до структурного замораживания в результате гелеобразования или застекловывания системы. Поскольку составы изучаемых смесей не критические, то в этих случаях в процессе реакций система, пересекая бинадаль, сначала входит в метастабильную область фазовой диаграммы с образованием капельной структуры, а затем — в область неустойчивых состояний с формированием непрерыв-

ной взаимосвязанной структуры с дальнейшим распадом спиnodальных структур.

В смеси ПУ/ПММА с ПУ на основе ОДА-800 фазовое разделение начинается существенно позже и протекает медленнее, чем в смесях с ПУ на основе ОДА-1500 и ОДА-2500 (рис. 6, а и табл. 3). В результате этого в первой смеси происходит замораживание структур, образованных на стадии спиnodального распада. Для смесей с ПУ на основе ОДА-1500 и ОДА-2500 фазовое разделение происходит быстрее и проходит до более глубоких стадий, вследствие чего размеры спиnodальных структур увеличиваются с возможным их разрушением и образованием доменной структуры на последних стадиях формирования [22, 32, 33].

Из микрофотографий структуры смесей ПУ/ПММА разного состава (рис. 9) видно, что при увеличении содержания ПММА в смеси от 70 до 80 % мас. (рис. 9, а, б) формируются домены с меньшими размерами как результат замедления процесса фазового разделения (рис. 7, а, табл. 4). Еще меньшая скорость фазового разделения и скорость образования компонентов наблюдается для смеси ПУ/ПММА состава 10/90 % мас. Для этого состава характерна и некоторая глобулярная структура (рис. 9, в). Причиной этого может быть то, что данный состав смеси далек от критического и формирующиеся на промежуточных стадиях фазового разделения спиnodальные структуры при дальнейшем протекании реакции разрушаются с образованием сферических частиц, как это наблюдали в работах [34, 35]. Наличие же спиnodальных структур в смесях с таким малым содержанием одного из компонентов, вероятно, можно обнаружить лишь методом элект-



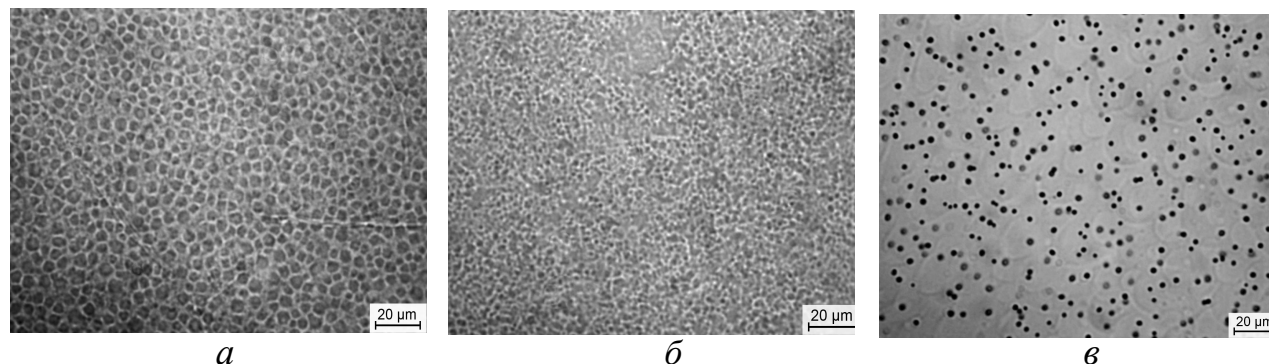


Рис. 9. Микрофотографии сформированных *in situ* смесей ПУ/ПММА состава 30/70 (а), 20/80 (б) и 10/90 % мас. (в) с ОДА-1500.

ронной микроскопии. По крайней мере, авторы работы [4] получали прозрачные образцы смеси ПУ/ПММА состава 5.6/94.4 % мас., в которых методом трансмиссионной электронной микроскопии наблюдали очень мелкие спиnodальные структуры. По-видимому, для более корректной интерпретации данных рис. 9, в необходимо проводить дополнительные исследования структуры смесей на промежуточных стадиях фазового разделения.

**ВЫВОДЫ.** Изучены процессы формирования *in situ* полу-ВПС на основе линейного ПММА и сетчатого ПУ с разной ММ олигоэфирного блока (олигодиетилглицольадипината с ММ 800, 1500 и 2500), а также при разном соотношении исходных компонентов смесей ПУ/ПММА с ПУ на основе ОДА-1500. Исследована кинетика одновременно протекающих реакций, индуцированное ими фазовое разделение и морфологические структуры конечных продуктов. Установлено, что с увеличением ММ олигоэфира растет скорость полимеризации и снижается скорость образования ПУ. При этом уменьшается время начала автоускорения реакции полимеризации и достижения ее максимальной скорости, а также степени превращения ММА в начале автоускорения. Эти эффекты обусловлены повышением вязкости исходных смесей ПУ/ПММА. Увеличение ММ олигоэфирного блока ПУ приводит к уменьшению времени начала фазового разделения, степени превращения компонентов и их соотношения в начале фазового разделения. При этом фазовое разделение начинается на самых ранних стадиях реакций и происходит по двум механизмам: на первой стадии по механизму нуклеации и роста, а на второй — по смешанному

(нуклеации и роста и спиnodальному). Увеличение скорости фазового разделения с увеличением ММ олигоэфира приводит к формированию фазоразделенных структур с большими размерами.

В смесях ПУ/ПММА разного состава с увеличением содержания ПММА уменьшаются скорости обеих реакций, увеличивается время начала автоускорения и достижения максимальной скорости полимеризации ММА и уменьшаются степени превращения ММА в начале автоускорения. Уменьшение скоростей обусловлено разбавлением системы и уменьшением вязкости исходных смесей.

Как и в первом случае, фазовое разделение происходит по двум механизмам, при этом с увеличением содержания ПММА время начала фазового разделения увеличивается, а скорости фазового разделения на обеих стадиях уменьшаются, что обусловлено разбавлением системы и связанным с ним уменьшением вязкости исходных смесей. Это приводит к тому, что размеры фазоразделенных структур уменьшаются с увеличением содержания ПММА в смесях.

Авторы благодарят А.Е.Нестерова за полезное обсуждение результатов работы.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено процеси формування *in situ* напів-ВПС на основі лінійного поліметилметакрилату (ПММА) і сітчастого поліуретану (ПУ) з різною молекулярною масою (ММ) олігоэфірного блока (олігодієтилглікольадипінату (ОДА) з ММ 800, 1500 і 2500), а також при різному співвідношенні вихідних компонентів сумішей ПУ/ПММА на основі ОДА-1500. Досліджено кінетику одночасних реакцій, індукований ними фазовий поділ і морфологічні структури кінцевих продуктів. Показано, що зі збільшенням ММ ОДА зростає швидкість полімеризації і знижується

швидкість утворення ПУ. При цьому пришвидшується процес фазового поділу, в результаті чого формуються фазовоподілені структури більшого розміру. В сумішах ПУ/ПММА різного складу зі збільшенням вмісту ПММА швидкість обох реакцій зменшується і процес фазового поділу уповільнюється, що приводить до утворення дрібніших фазовоподілених структур.

**SUMMARY.** The process of the *in situ* formation of a semi-IPN based on linear poly(methyl methacrylate) (PMMA) and cross-linked polyurethane (PU) with different molecular mass (MM) of oligoester block (oligo-diethylene adipate (ODA) with MM of 800, 1500 and 2500) has been studied. The PMMA/PU blends based on ODA-1500 with different ratio of the initial components have been studied too. Kinetics of the simultaneous reactions, phase separation induced by these reactions and morphology of final products were investigated. It has been shown that the increase of MM of ODA results in growth of polymerization rate and decrease of PU formation rate. In this case the process of phase separation accelerates and as a result the phase-separated structures with greater sizes are formed. In the PMMA/PU blends with different ratio of components the increase of PMMA amount leads to the decrease of rates of both reactions and to the delay of phase separation resulting in the smaller phase-separated structures.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Michler G.H. Electron microscopy of polymers. -2008. -Berlin: Springer. -P. 351—371.
2. Hur T., Manson J.A., Hertzberg R.W., Sperling L.H. // J. Appl. Polym. Sci. -1990. -**39**, № 9. -P. 1933—1947.
3. Kim S.C., Klemper D., Frisch K.C. et al. // Macromolecules. -1976. -**9**, № 2. -P. 258—263.
4. Heim Ph., Wrotecki C., Avenel M., Gaillard P. // Polymer. -1993. -**34**, № 8. -P. 1653—1660.
5. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Тодосійчук Т.Т. и др. // Доп. НАН України. -2011. - № 2. -С. 137—143.
6. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Бабич О.В. и др. // Там же. -2012. -№ 6. -С. 122—128.
7. Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Протасеня Л.А. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 6. -С. 108—114.
8. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. -1989. -**307**, № 4. -С. 883—887.
9. Энциклопедия полимеров. -М.: Совет. энциклопедия, 1977. -Т. 3. -С. 553.
10. Stagg H.E. // Analyst. -1946. -**71**, № 849. -P. 557—559.
11. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Intern. -2002. -**51**, № 9. -P. 772—780.
12. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
13. Пронина И.А., Спирин Ю.Л., Благодрава А.А. и др. // Кинетика и катализ. -1966. -**7**, № 3. -С. 439—448.
14. Wissman H., Rand L., Frisch K. // J. Appl. Polym. Sci. -1964. -**8**. -P. 2971—2978.
15. Гладышев Г.И., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. -М.: Наука, 1974.
16. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -**32**, № 6. -С. 940—944.
17. Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И., Маслак Ю.В. // Там же. Сер. Б. -2010. -**52**, № 5. -С. 868—879.
18. Тигер Р.П., Бехли Л.С., Бондаренко С.П., Энтелис С.Г. // Журн. орган. химии. -1973. -**9**, № 8 -С. 1563—1569.
19. Липатова Т.Э., Бакало Л.А. Кинетика и механизм реакции образования полимеров, 1977. -Киев: Наук. думка. -С. 76—96.
20. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. // Eur. Polym. J. -1970. -**6**, № 8. -P. 1105—1112.
21. Chen W., Kobayashi S., Inoue T. et al. // Polymer. -1994. -**35**, № 18. -P. 4015—4021.
22. Okada M., Fujimoto K., Nose T. // Macromolecules. -1995. -**28**, № 6. -P. 1795—1800.
23. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. -1958. -**28**, № 2. -P. 258—267.
24. Siggia E.D. // Phys. Rev. A. -1979. -**20**, № 2. -P. 595—605.
25. He X., Widmaier J.-M., Meyer G.C. // Polym. Intern. -1993. -**32**, № 3. -P. 289—293.
26. Lipatov Yu.S., Grigor'yeva O.P., Kovernik G.P. et al. // Makromol. Chem. -1985. -**186**, № 7. -P. 1401—1409.
27. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. // Composite Interfaces. -2011. -**18**, № 3. -P. 185—236.
28. Кюу Т., Saldanha J.M. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1987. -**28**, № 2. -P. 124—125.
29. Нестеров А.Е., Игнатова Т.Д. Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах / Под ред. Е.В. Лебедева. -2012. -Киев: Наук. думка. -С. 83—107.
30. Кюу Т., Lee J.-H. // Phys. Rev. Lett. -1996. -**76**, № 20. -P. 3746—3749.
31. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Adv. Polym. Sci. -2007. -**208**. -P. 1—234.
32. Okada M., Sakaguchi T. // Macromolecules. -2001. -**34**, № 12. -P. 4027—4032.
33. Jyotishkumar P., Ozdilek C., Moldenaers P. et al. // J. Phys. Chem. B. -2010. -**114**, № 42. -P. 13271—13281.
34. Poel G.V., Goossens S., Goderis B., Groeninckx G. // Polymer. -2005. -**46**, № 24. -P. 10758—10771.
35. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. // Ibid. -1993. -**34**, № 13. -P. 2809—2815.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 14.05.2014