

И. С. Мартынюк, Т. Т. Алексеева

Особенности кинетики образования последовательных взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и органо-неорганического сополимера

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

Калориметрическим методом изучены особенности кинетики образования последовательных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера, синтезированного на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и изопропоксид титана. Показано, что с увеличением содержания изопропоксид титана в системе снижается скорость образования как исходных Ti-содержащих сополимеров, так и в составе ВПС. При формировании органо-неорганических ВПС значительно увеличивается время индукционного периода, что отражается на времени максимума приведенной скорости образования Ti-содержащего сополимера, что связано с замедлением процесса радикальной полимеризации при введении изопропоксид титана.

В последние годы представляет интерес исследование поведения полимерных молекул в ограниченном пространстве [1, 2]. Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), полученные последовательным способом формирования, когда второй компонент полимеризуется в заранее синтезированной матрице, изучали в качестве примера указанных систем. Образование последовательных ВПС имеет свою специфику, так как один из компонентов ВПС формируется в матрице, уже сформированной вторым компонентом. Детальным изучением установлено [3, 4], что при последовательном способе образования линейных полимеров (полистирол, полибутилметакрилат, полиметакриловая кислота) в объеме ячеек полиуретановых сеток кинетические параметры полимеризации мономеров изменяются в зависимости от плотности сшивки матричной сетки, соотношения компонентов в системе и природы мономера. В публикациях [5, 6] исследовалась кинетика образования полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) в заранее сформированных сетках на основе сополимеров метилметакрилата (ММА) с диметакрилатом тридекаэтиленгликоля и стирола с диметакрилатом этиленгликоля при фотополимеризации. Показано, что полимеризация ММА начинается сразу со стадии автоускорения в достаточно плотно сшитых полимерных сетках, в то время как при полимеризации стирола стадия автоускорения наступает сразу после включения источника инициирования в самых редких первичных сетках. Было установлено, что структура полу-ВПС представляет собой систему глобулярных включений линейного полимера в непрерывной фазе первичной сетки.

Кинетику радикальной термической полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), наполненного наночастицами SiO₂ с привитыми метакрилатными группами ГЭМА, оценивали авторы работы [7]. Показано, что гелеобразование исходного ГЭМА сопровождается эффектом Тромсдорфа. Введение функционализированных наночастиц SiO₂ замедляет скорость образования наполненных систем. При термической полимеризации экранированные радикалы не способны инициировать привитые метакрилатные группы на наночастицах SiO₂.

Кинетические закономерности образования одновременных ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и Ti-содержащего сополимера демонстрируют авторы настоящего сообщения в [8]. Показано, что изопророксид титана катализирует реакцию уретанообразования в составе ВПС, что приводит к формированию *in situ* последовательных ВПС. С увеличением содержания изопророксид титана понижается скорость образования органо-неорганического сополимера (закономерности образования сохраняются при формировании органо-неорганических (ОН) ВПС).

Целью данной работы является изучение кинетических особенностей формирования последовательных ОН ВПС на основе сетчатого ПУ и Ti-содержащего сополимера.

Экспериментальная часть. Органо-неорганический сополимер (ОНС) синтезировали на основе ГЭМА и изопророксид титана ($Ti(O^iPr)_4$) при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4 = 16 : 1, 8 : 1, 4 : 1$ при температуре 60 °С (14 ч) и 100 °С (2 ч). Последовательные как исходные, так и ОН ВПС были получены в две стадии. На первой исследовались образцы сетчатых ПУ на основе макродиизоцианата (2,4–2,6 толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль ММ 1000) и сшивающего агента — триметилолпропана. Полученные образцы ПУ вакуумировали до постоянного веса. На второй — в ПУ вводили второй компонент. Введение компонента осуществляли путем равновесного набухания полиуретановой сетки в ГЭМА (исходные ВПС) и в органо-неорганическом мономере (ОНМ) на основе ГЭМА и $Ti(O^iPr)_4$ с растворенным в нем инициатором — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) и последующей полимеризацией при 60 °С (10 ч) и 100 °С (2 ч) до полного завершения реакции (контроль ИК спектроскопией). Полученные пленки последовательных исходных и ОН ВПС вакуумировали до постоянного веса. Значения соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА/ TiO_2 соответствуют усредненным значениям не менее 5 опытов. Погрешность не превышает $\pm 5\%$.

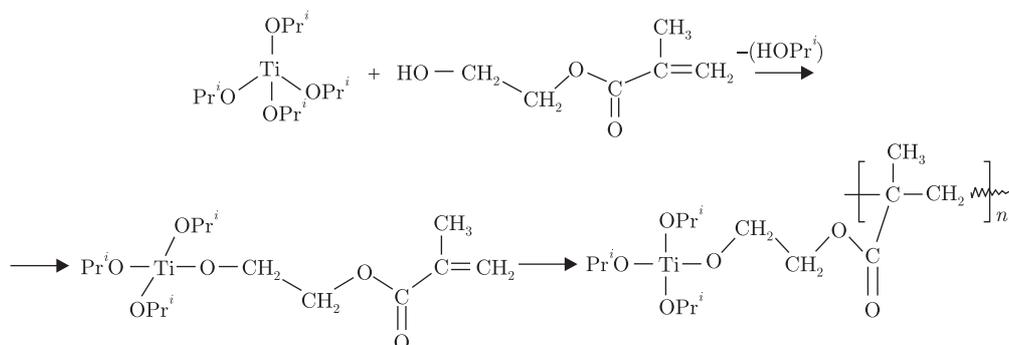
Кинетику полимеризации ГЭМА, ОНМ как исходных, так и в составе последовательных ОН ВПС изучали при температуре 60 °С на дифференциальном калориметре ДАК-1–1А. Из данных по кинетике образования полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и ОНС определяли следующие кинетические параметры: конверсию мономера в момент начала автоускорения α_a , время начала автоускорения τ_a , максимальное значение приведенной скорости образования $W_{\max пр}$ и время максимальной приведенной скорости образования $\tau_{\max пр}$ ГЭМА и ОНС, которые определяли из зависимости приведенной скорости образования $W_{пр}$ ($V/[M]$) от времени τ . Кинетические параметры представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение. Проведенные ранее ИК-исследования показали [9], что в результате реакции конденсации ГЭМА и $Ti(O^iPr)_4$ образуется ОНМ, радикальная

Таблица 1. Кинетические параметры образования ПГЭМА, ОНС, ВПС-П, ОН ВПС-П

Образец	ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$, моль	ПУ/ПГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$, % (мас.)	α_a	τ_a , мин	$W_{\max пр} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\tau_{\max пр}$, мин
ПГЭМА	—	0/100/0	0,160	19,0	2,80	31
ОНС-1	16/1	0/88/12	0,012	26,0	1,10	37
ОНС-2	8/1	0/78/22	0,079	41,0	0,70	44
ОНС-3	4/1	0/65/35	0,058	55,0	0,47	75
ВПС-П	—	30/70/0	0,021	135,0	6,90	200
ОНВ-1П	16/1	17,7/72,5/9,8	0,040	325,0	1,98	400
ОНВ-2П	8/1	11,25/69,93/18,82	0,021	310,0	0,70	475
ОНВ-3П	4/1	21,87/49,66/28,47	0,014	290,0	0,36	330

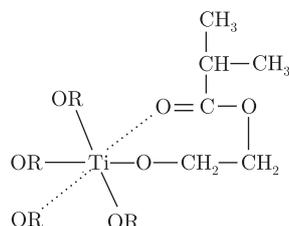
полимеризация которого приводит к формированию ОНС. При синтезе одновременных ОН ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов $(-\text{TiO}_2-)$ в полимерную цепь ПГЭМА. Предположительно схему 1 реакции образования ОНМ и ОНС можно представить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ возможны замещения 1–4 алкоксигрупп изопропоксид титана гидроксильными группами ГЭМА):



Вероятно, при взаимодействии $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ и ГЭМА образуется смесь ОНМ с различной степенью замещения алкоксигрупп $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$.

Кинетические данные образования ГЭМА и ОНС при варьировании мольного соотношения ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 16 : 1, 8 : 1, 4 : 1$ демонстрирует табл. 1, откуда следует, что значения $W_{\text{max пр}}$ образования исходного ПГЭМА почти в три раза выше, чем $W_{\text{max пр}}$ образования сополимера ОНС-1 с минимальным содержанием $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (молярное соотношение ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 16 : 1$). Степень конверсии α_a исходного ПГЭМА на порядок выше относительно полимеризации сополимера ОНС-1. Такая же закономерность сохраняется для всего ряда ОНС с различным содержанием $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. При увеличении мольной доли $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ зависимость $W_{\text{max пр}}$ от $\tau_{\text{max пр}}$ расширяется и сдвигается в более позднюю временную область, при этом скорость образования ОНС уменьшается в ряду ОНС-1 > > ОНС-2 > ОНС-3 (см. табл. 1). Степень конверсии α_a изменяется немонотонно, а время до начала автоускорения увеличивается в ряду ОНС-1 < ОНС-2 < ОНС-3.

Известно [10], что атом титана имеет координационное число 6 (к.ч. = 6) и может образовывать кроме четырех ковалентных связей с гидроксильной группой ГЭМА две донорно-акцепторные связи с карбонильной группой ГЭМА, как представлено на схеме 2:



При этом возможно образование комплексного соединения с октаэдрическим расположением лигандов, что также может повышать общую плотность сшивки сетки. Это приводит к так называемому клеточному эффекту, при котором образовавшиеся радикалы окружены молекулами реакционной среды и поэтому не могут мгновенно разойтись. За это время часть радикальных пар рекомбинирует, а оставшаяся часть уходит в объем. Вследствие

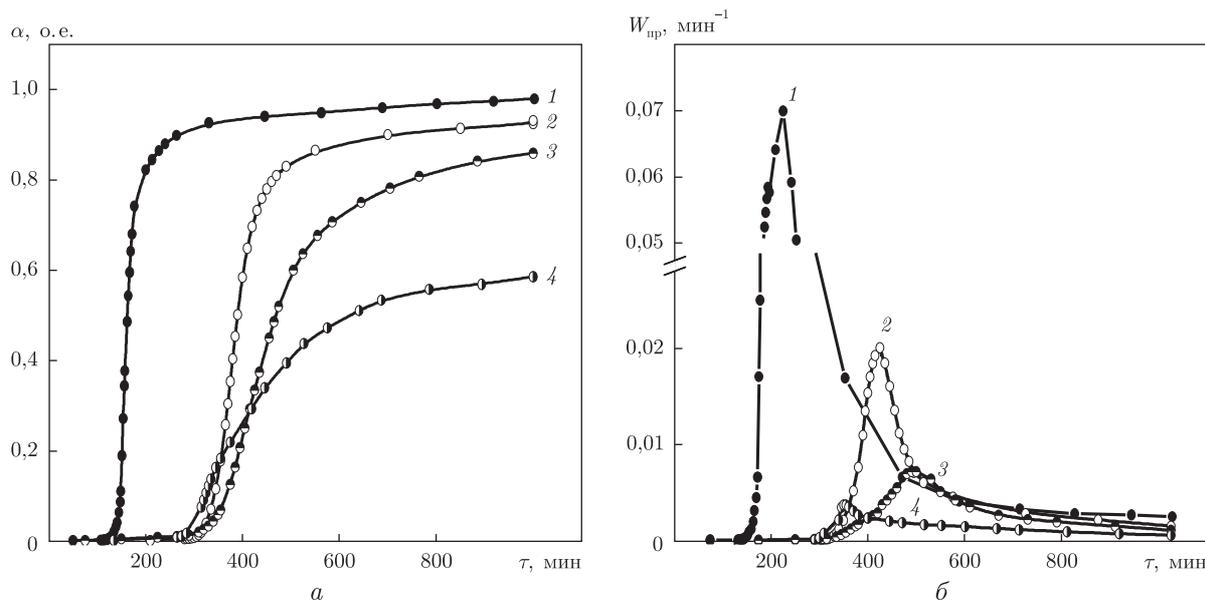


Рис. 1. Зависимость степени конверсии α (а) и приведенной скорости $W_{пр}$ полимеризации (б) от времени τ исходной последовательной ВПС и последовательной ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА 30 : 70 при разных соотношениях ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$: 1 — ВПС-П; 2 — ОНВ-1П; 3 — ОНВ-2П; 4 — ОНВ-3П

этого существенно снижается эффективность иницирования АИБН [11], что и отражается на кинетике образования ОНС с увеличением содержания $Ti(O^iPr)_4$. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [3], что может быть также связано с формированием более густосшитых систем за счет сшивания полимерных цепей ПГЭМА $Ti(O^iPr)_4$.

Рассмотрим кинетические закономерности образования ПГЭМА в последовательных ВПС на основе ПУ/ПГЭМА состава 30/70% по массе и ОНС в ОН ВПС при варьировании мольного соотношения $ГЭМА/Ti(O^iPr)_4 = 16 : 1, 8 : 1, 4 : 1$.

С увеличением содержания $Ti(O^iPr)_4$ в ОН ВПС максимальная степень конверсии за время эксперимента (1000 мин) снижается (рис. 1, а). При минимальном содержании $Ti(O^iPr)_4$ в ОН ВПС (образец ОНВ-1П) α_{max} составляет 0,92, а при максимальном содержании $Ti(O^iPr)_4$ в ОН ВПС-П (образец ОНВ-3П) $\alpha_{max} = 0,58$ (см. а на рис. 1). Аналогичная закономерность наблюдалась и в ряду исходных ОНС. Это, вероятно, связано с усилением клеточного эффекта при увеличении содержания $Ti(O^iPr)_4$ и замедления радикальной полимеризации вследствие стерических затруднений.

Максимум приведенной скорости образования ПГЭМА в сетчатом ПУ возрастает в 2,5 раза относительно полимеризации исходного ПГЭМА, однако достигается значительно позже ($\tau_{max пр} = 200$ мин) по сравнению с исходным ПГЭМА ($\tau_{max пр} = 31$ мин) (см. табл. 1). Вероятно, это связано с тем, что при полимеризации ПГЭМА в сетчатом ПУ диффузия лимитирует реакцию обрыва цепи.

Аналогичным образом начало автоускорения полимеризации в образце исходного ГЭМА происходит раньше (19 мин), чем в образце ВПС-П (135 мин), что, по-видимому, обусловлено повышенным значением вязкости системы при формировании ПГЭМА в твердой ПУ-составляющей. Показано что, введение $Ti(O^iPr)_4$ в ОН ВПС приводит к снижению $W_{max пр}$ образования ОН ВПС (см. б на рис. 1; табл. 1). Так, $W_{max пр}$ образования ОНВ-1П с ми-

нимальным содержанием $Ti(O^iPr)_4$ (9,8% по массе) в три раза ниже $W_{\max пр}$ образования ПГЭМА в исходной ВПС-П. При этом максимум приведенной скорости образования ОНВ-1П достигается значительно позже ($\tau_{\max пр} = 400$ мин) относительно исходной ВПС-П ($\tau_{\max пр} = 200$ мин). Начало автоускорения в образце ВПС-П происходит раньше (135 мин), чем в образце ОНВ-1П (325 мин), что указывает на торможение радикальной полимеризации при введении $Ti(O^iPr)_4$.

С увеличением содержания $Ti(O^iPr)_4 W_{\max пр}$ образования ОНВ снижается в ряду ОНВ-1П > ОНВ-2П > ОНВ-3П, а $\tau_{\max пр}$ образования изменяется немонотонно, при этом время τ_a и α_a также снижается в ряду ОНВ-1П < ОНВ-2П < ОНВ-3П (см. б на рис. 1; табл. 1). Полученные результаты, вероятно, связаны (как и для ряда образцов ОНС) с повышением значений эффективной плотности сшивки в ряду ОНВ-1П > ОНВ-2П > > ОНВ-3П, что в свою очередь ведет к затруднению выхода радикалов из “клетки”, и диффузия может лимитировать не только реакции обрыва цепи, но и реакции инициирования. “Клеточные эффекты” [11] повышают вероятность рекомбинации первичных радикалов и понижают эффективность инициирования.

Таким образом, проведенные исследования кинетики формирования последовательных ОН ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера показали, что закономерности образования ОНС сохраняются и при формировании последовательных ОН ВПС. С увеличением содержания $Ti(O^iPr)_4$ в системе снижается скорость образования как исходных ОНС, так и в составе ОН ВПС. Однако при формировании ОН ВПС значительно повышается время индукционного периода, что отражается на времени $W_{\max пр}$ и связано с замедлением процесса радикальной полимеризации при введении $Ti(O^iPr)_4$.

1. Klatter J., Drake J. M. Molecular Dynamics in Restricted Geometries. – New York: Wiley, 1985. – 437 p.
2. Liu G., Li Y., Jonas J. Reorientation dynamics of molecular liquids in confined geometries // J. Chem. Phys. – 1989. – 61, No 9. – P. 5881.
3. Lipatov Y. S., Alekseeva T. T., Sorochinska L. A., Dudarenko G. V. Confinement effects on the kinetics of formation of sequential semi-interpenetrating polymer networks // Polym. Bull. – 2008. – 59, No 6. – P. 739–747.
4. Алексеева Т. Т., Сорочинская Л. А., Дударенко Г. В., Липатов Ю. С. Особенности формирования линейных полимеров в условиях ограниченного внутрисеточного пространства при синтезе последовательных полувзаимопроникающих полимерных сеток // Высокомолекул. соединения. Б. – 2009. – 51, № 7. – С. 1224–1232.
5. Токарева Н. Н., Дуфлот В. Р. Полимеризация виниловых мономеров в трехмерных сетках // Высокомолекул. соединения. А. – 1990. – 32, № 6. – С. 1250–1255.
6. Большит Н. М., Дуфлот В. Р. Сравнение теории гель-эффекта с экспериментом применительно к радиационной полимеризации мономеров в сетках // Там же. – 2002. – 44, № 3. – С. 394–400.
7. Kaddami H., Gerard J. F., Hajjl P. Silica-Filled Poly(HEMA) from HEMA/Grafted SiO₂ Nanoparticles: Polymerization Kinetics and Rheological Changes // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – 73. – P. 2701–2713.
8. Мартынюк И. С., Алексеева Т. Т. Кинетические закономерности образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера // Полимер. журн. – 2013. – № 2. – С. 171–179.
9. Алексеева Т. Т., Менжерес Г. Я., Мартынюк И. С. та ін. Спектральні дослідження формування взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 54–59.
10. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
11. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – Москва: Наука, 1974. – 242 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 09.04.2013

I. С. Мартинюк, Т. Т. Алексєєва

Особливості кінетики утворення послідовних взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану і орґано-неорґанічного кополімеру

Калориметричним методом вивчено особливості кінетики утворення послідовних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) на основі сітчастого поліуретану і Тi-вмісного кополімеру, синтезованого на основі 2-гідроксіетилметакрилату та ізопропоксид титану. Показано, що зі збільшенням вмісту ізопропоксид титану в системі знижується швидкість утворення як вихідних Тi-вмісних кополімерів, так і у складі ВПС. При формуванні орґано-неорґанічних ВПС значно збільшується час індукційного періоду, що впливає на час максимуму приведеної швидкості утворення Тi-вмісного кополімеру, що пов'язано з уповільненням процесу радикальної полімеризації при введенні ізопропоксид титану.

I. S. Martynyuk, T. T. Alekseeva

Kinetic peculiarities of the formation of sequential interpenetrating polymer networks based on crosslinked polyurethane and organic-inorganic copolymer

Kinetic features of the sequential interpenetrating polymer networks (IPN) based on crosslinked polyurethane and Ti-containing copolymer based on 2-hydroxyethylmethacrylate and titanium isopropoxide have been studied by the method of calorimetry. It is shown that an increase of the content of titanium isopropoxide in the system leads to a decrease of the formation rate for the initial Ti-containing copolymers and Ti-containing copolymers in composition IPN. The duration of the induction period considerably increases at the formation of the organic-inorganic IPN, and this affects the time of a maximum of the reduced formation rate of Ti-containing copolymer, which is connected with decelerating the radical polymerization process at the introduction of titanium isopropoxide.