

УДК 541.64:536.7

Ю.С. Липатов, Л.Ф. Косянчук, Т.Д. Игнатова, О.И. Антоненко

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
В НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЯХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ IN SITU**

Изучены кинетика образования линейных полиуретана и полиметилметакрилата в формирующихся *in situ* ненаполненных и наполненных аэросилом смесях разного состава и фазовое разделение, индуцированное химическими реакциями их образования. Показано, что фазовое разделение в наполненных смесях определяется кинетикой реакций образования обоих компонентов смеси и связано с ростом вязкости реакционной системы при введении в нее наполнителя, а также с изменением термодинамического взаимодействия между компонентами на границе раздела с твердым телом из-за возможной селективной адсорбции этих компонентов на поверхности наполнителя.

В процессе реакционного формирования многих взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и смесей двух линейных несовместимых полимеров происходит фазовое разделение из-за увеличения молекулярных масс (M) обоих компонентов смеси, что приводит к уменьшению конфигурационной энтропии смешения и увеличению параметра термодинамического взаимодействия χ_{12} . Кроме чисто термодинамических эффектов, влияющих на конечную морфологию и свойства такого рода систем, существенную роль играют и кинетические условия их формирования. Как правило, эти смеси образуются по реакциям, протекающим по разным механизмам (реакции полимеризации и полиприсоединения). Поэтому, варьируя концентрации инициатора полимеризации, катализатора, соотношение исходных компонентов в смеси, можно изменять и параметры фазового разделения (время его начала и скорость) и тем самым влиять на конечные свойства рассматриваемых систем [1, 2].

Известно, что введение наполнителя в реакционные системы, из которых формируются многокомпонентные полимерные смеси, влияет на кинетику их формирования [3, 4] и процессы фазового разделения [5], что отражается на конечных свойствах получаемых композиций [4, 6]. В частности, изучено влияние разного количества аэросила на кинетику одновременного формирования смеси линейных полиметилметакрилата (ПММА) и полиуретана (ПУ) на основе олиготетраметиленгликоля с $M=1000$ (ОТМГ), гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ) со-

става ПУ/ПММА=50/50 и процессы фазового разделения, протекающие в ходе реакции [5]. Показано, что с увеличением содержания наполнителя происходит незначительное ускорение реакции полимеризации ММА и заметное замедление реакции образования ПУ. При этом наблюдается возрастание времени начала фазового разделения и уменьшение его скорости, что связано не только с резким увеличением вязкости системы при введении наполнителя, но и с возможной селективной адсорбцией компонентов уретанообразования на его поверхности.

Для более полного понимания взаимосвязи кинетики формирования наполненных смесей двух линейных несовместимых полимеров и процессов фазового разделения целесообразно провести такие исследования смесей при варьировании концентраций инициатора, катализатора, наполнителя в системе, а также проследить влияние на эти процессы изменения химической природы, по крайней мере, одного из компонентов смеси. С этой целью изучалась кинетика образования смеси линейных ПУ и ПММА при нескольких соотношениях исходных компонентов в присутствии разного количества аэросила и ее влияние на проходящее в процессе реакции фазовое разделение. В качестве ПУ выбран полимер на основе олигооксипропиленгликоля с $M=1000$, толуилендиизоцианата и бутандиола.

Основными реагентами в работе были олигооксипропиленгликоль с $M=1000$ (ОПГ) фирмы Rakita (Польша), смесь 2,4-2,6-толуилендиизоцианата (65/35) (ТДИ) (Россия), метилметакрилата

(ММА) (Россия) и 1,4-бутандиола (БД) (Украина).

ММА отмывали от стабилизатора, осушали и перегоняли ($T_{\text{кип}}=373\text{ К}$, $n_D^{20}=1.414$). ТДИ перегоняли в вакууме ($T_{\text{кип}}=393\text{ К}$ при $p=10\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{25}=1.566$). ОПГ сушили в вакууме при температуре 353—358 К в течение 5 ч и хранили в атмосфере сухого аргона. БД сушили над молекулярными ситами и перегоняли в вакууме при следующих условиях: $T_{\text{кип}}=393\text{ К}$, $p=10\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20}=1.446$.

Инициатор радикальной полимеризации динитрил азодиизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из этанола, сушили в вакууме (1—2 мм рт.ст.) при комнатной температуре до постоянной массы, хранили в склянке из темного стекла. Аэросил марки А-175 с удельной поверхностью $175\text{ м}^2/\text{г}$ (АЭ) прокаливали при 1073 К в течение 6 ч. Полимерную смесь ПУ—ПММА получали при одновременном формировании полимеров. ПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе ОПГ и ТДИ, взятых в соотношении 1:2, и БД как удлинителя цепи. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество ММА с растворенным в нем инициатором. Концентрации катализатора уретанообразования (дибутилдилаурината олова) [Кт] составляли $0.3 \cdot 10^{-5}$ и 0, а инициатора [I] — $1.5 \cdot 10^{-2}$ и $3.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Аэросил вводили в реакционную смесь и тщательно перемешивали в течение 20 мин. При таком способе введения наполнителя в реакционную смесь без инициатора и катализатора седиментация аэросила в течение длительного времени (более 8 ч) не наблюдалась. Совместные реакции полимеризации ММА и полиприсоединения с образованием ПУ проходили при температуре 333 К. Кинетические исследования проводили на микрокалориметре ДАК-1-1А. Разделение кинетических процессов уретанообразования и полимеризации ММА осуществляли, как описано в работе [7].

Фазовое разделение в полимеризующей системе изучали методом светорассеяния [8]. Для этого реакционные смеси помещали между двумя пластинками в виде сэндвича с прокладками на периферии с тем, чтобы устранить контакт с воздухом, испарение компонентов в процессе реакции и обеспечить постоянную толщину образца. Времена начала фазового разделения находили по изломам на графиках зависимостей интенсивности светорассеяния от времени реакции. Поскольку временные зависимости логарифмов интенсивности светорассеяния на начальных стадиях реакции во всех случаях были линейны, что согласно

[9, 10] является одним из критериев спиноподобного механизма фазового распада, данные светорассеяния были обработаны и интерпретированы в рамках теории Кана–Хилларда для расчета так называемого фактора усиления $2R(q)$ (q — волновое число), который характеризует скорость нарастания флуктуаций концентрации при изотермическом фазовом разделении.

Нашей задачей было исследование влияния кинетики одновременного формирования ПУ и ПММА в наполненных различным количеством аэросила смесях разного состава при изменении кинетических условий (количества инициатора полимеризации ММА и катализатора уретанообразования) на процессы фазового разделения.

Поскольку кинетические закономерности образования ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных смесях всех составов оказались однотипны, мы ограничились иллюстрацией кинетических кривых одной из них. На рис. 1 приведены кинетические кривые образования ПУ и ПММА в ненаполненной и наполненных 1, 2, 5 % мас. аэросила смесях при соотношении ПУ/ПММА = 60/40, а на рис. 2 — изменения максимальной скорости полимеризации ММА при введении таких же количеств наполнителя в смесь этого же состава. Все параметры кинетики образования ненаполненных и наполненных 1, 2, 5 % мас. аэросила смесей составов ПУ/ПММА = 70/30, 60/40 и 50/50 сведены в таблицу.

Проследим поведение ПУ-компоненты в присутствии наполнителя. Из рис. 1 и таблицы видно, что с увеличением содержания аэросила происходит значительное снижение скорости образо-

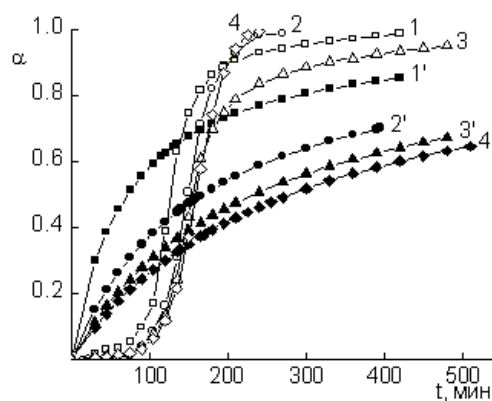


Рис. 1. Кинетические кривые образования ПММА (1—4) и ПУ (1'—4') в смесях исходного состава ПУ/ПММА = 60/40: ненаполненной (1, 1') и наполненных 1 % (2, 2'), 2 % (3, 3') и 5 % (4, 4') аэросила. Концентрация инициатора 0.015 моль/л.

вания ПУ. Это падение, как и в случае смеси ПУ/ПММА с ПУ на основе ОТМГ, ГМДИ, ДЭГ [5], связано с образованием структурной сетки наполнителя, вследствие чего возрастает исходная вязкость системы и уменьшается подвижность концевых звеньев реагирующих молекул, приводя к падению скорости образования ПУ.

Рассмотрим влияние аэросила на ПММА-составляющую смеси. Как видно из рис. 1 и 2, на ранних стадиях реакции полимеризации ММА (до аутоускорения) при введении 1, 2, 5 % мас. аэросила наблюдается слабая тенденция к падению скорости полимеризации. После достижения аутоускорения это влияние становится заметнее — максимальная скорость полимеризации смещается в сторону больших времен с введением наполнителя (рис. 2, таблица). Полученные закономерности изменения скорости полимеризации в изучаемых смесях отличаются от поведения систем ПУ/ПММА с ПУ на основе ОТМГ, ГМДИ, ДЭГ, где наблюдалась противоположная картина — с введением наполнителя росла скорость полимеризации [3].

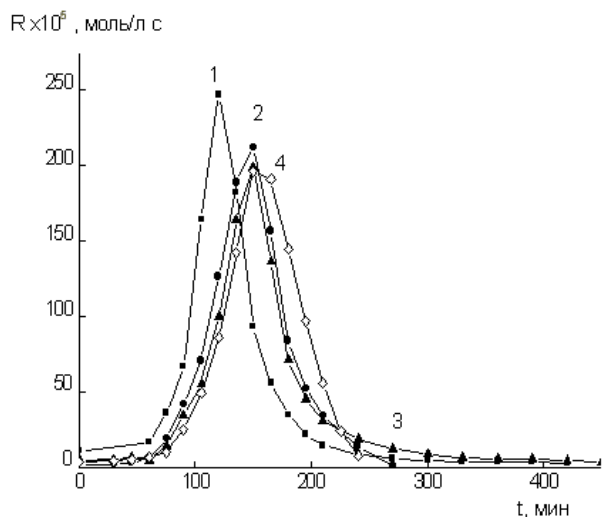


Рис. 2. Зависимости скорости образования ПММА от времени в смесях исходного состава ПУ/ПММА=60/40: ненаполненной (1) и наполненных 1 % (2), 2 % (3) и 5 % (4) аэросила. Концентрация инициатора 0.015 моль/л.

Как уже отмечалось, введение аэросила приводит к значительному росту вязкости систем. Известно [11], что в высоковязких системах диффузия лимитирует реакции инициирования и обрыва цепи. Поскольку нарастание вязкости в реакционной смеси при формировании смесей как с ПУ на основе ОПГ, ТДИ, БД, так и ПУ из ОТМГ,

ГМДИ, ДЭГ будет примерно одним и тем же, то следует ожидать одинаковым и изменение скорости инициирования. Скорость обрыва цепи определяется диффузией мономера к растущим макро-радикалам, подвижность которых в вязкой среде будет подавлена. Как следует из работы [12], растворимость ПУ на основе ОТМГ, ГМДИ и ДЭГ в ММА выше, чем ПУ на основе ОПГ, ТДИ и БД. Это приводит к тому, что диффузия молекул ММА к растущему макро-радикалу ПММА в формирующейся смеси с ПУ на основе ОПГ, ТДИ, БД будет меньше, чем в смеси с ПУ на основе ОТМГ, ГМДИ, БД, следствием чего и является рост скорости обрыва цепи и наблюдаемое падение скорости полимеризации ММА в целом [11].

Что касается закономерностей кинетики формирования ПУ и ПММА в ненаполненных смесях разных составов, то обнаружены следующие закономерности: наблюдается падение константы скорости уретанообразования в ряду составов ПУ/ПММА=70/30, 60/40, 50/50, а изменение скорости полимеризации ММА имеет экстремальный характер в этом же ряду составов (таблица). Если снижение скорости образования ПУ закономерно связано со снижением концентрации компонентов ПУ и было нами ранее установлено для таких же систем [1], то экстремальный характер зависимости скорости полимеризации ММА отличается от ранее установленного [1], согласно которому скорость полимеризации монотонно падает при увеличении его содержания в системе и определяется снижением исходной вязкости, приводящим к росту константы скорости обрыва цепи, а, следовательно, и к падению скорости полимеризации в целом [11].

Полученная экстремальная зависимость, по всей видимости, связана с присутствием в используемом в данной работе ОПГ (Польша) антиокислительных добавок, ингибирующих реакцию полимеризации. Именно поэтому для смеси ПУ/ПММА=70/30 большее количество ПУ-компонентов приводит к большей концентрации этих добавок, что и влечет за собой вместо ожидаемого роста падение скорости полимеризации по сравнению с таковой в смеси состава ПУ/ПММА=60/40. В смеси состава ПУ/ПММА=50/50 начинает проявляться ранее установленная закономерность — исходная вязкость падает, растет константа обрыва и падает скорость полимеризации. О присутствии в системе ингибирующих добавок говорит и то обстоятельство, что для получения сопоставимых с полученными ранее [12] скоростей полимеризации необходи-

Кинетические параметры одновременного формирования линейных ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных аэросилом смесях и параметры индуцированного химической реакцией фазового разделения

ПУ/ПММА, % мас.	[I]	[Kt]·10 ⁵	Аэросил, % мас.	K _{ПУ} ·10 ³ , с ⁻¹	t _{max}	t ₀	2R(q) ·10 ³ , с ⁻¹	Степень превращения в момент фазового разделения	
	моль/л				мин			ПММА	ПУ
70/30	0.015	—	0	15.57	140	55.0	0.13	0.014	0.285
			1	13.12	155	57.0	0.10	0.026	0.273
			2	12.29	160	75.0	0.07	0.054	0.298
			5	11.41	170	87.5	0.06	0.057	0.308
70/30	0.030	0.3	0	41.66	85	27.5	0.24	0.072	0.330
			1	14.37	91	33.0	0.17	0.016	0.177
			2	13.27	97	42.5	0.13	0.042	0.194
			5	12.56	105	50.0	0.10	0.044	0.211
70/30	0.015	0.3	0	43.52	135	30.0	0.14	0.010	0.382
			1	—	—	33.0	0.12	—	—
			2	14.57	150	38.0	0.10	0.010	0.174
			5	13.06	165	40.0	0.07	0.013	0.163
60/40	0.015	0.3	0	39.70	120	26.0	0.23	0.016	0.267
			1	17.76	150.5	30.0	0.20	0.003	0.152
			2	13.33	150.5	35.0	0.19	0.013	0.130
			5	11.81	152	40.0	0.18	0.009	0.122
50/50	0.015	0.3	0	36.02	135	30.0	0.27	0.001	0.225
			1	11.40	150	34.0	0.20	0.002	0.103
			2	10.20	150	37.0	0.18	0.001	0.105
			5	9.11	168	41.0	0.15	0.001	0.099

Примечание. t_0 — время начала фазового разделения; t_{max} — время достижения максимальной скорости полимеризации, мин.

мо было увеличить концентрацию инициатора в 3 раза с 0.005 до 0.015 моль/л.

Изучена также кинетика формирования ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных смесях состава ПУ/ПММА=70/30 при варьировании концентрации инициатора и неизменной концентрации катализатора и наоборот. Полученные результаты приведены в таблице, из которой видно, что увеличение концентрации инициатора приводит к росту скорости полимеризации и снижению скорости образования ПУ. Эти данные подтверждают ранее полученные закономерности по влиянию изменения концентрации инициатора на скорости обеих реакций при кинетических исследованиях систем с ПУ другой природы (на основе ОТМГ, ГМДИ, ДЭГ) [1].

Изучение кинетики образования ПУ и ПММА в смеси ПУ/ПММА=70/30 без катализатора при концентрации инициатора 0.015 моль/л (таблица) показало, что происходит незначительное тормо-

жение скоростей обеих реакций по сравнению со скоростями формирования катализируемой такой же системы. Закономерное снижение скорости некатализируемой реакции уретанообразования приводит к меньшей скорости нарастания вязкости в системе в процессе реакции, а следовательно, к большей подвижности растущих макрорадикалов, которые с большей вероятностью могут рекомбинировать или диспропорционировать. Результатом этого является возрастание константы скорости реакции обрыва цепи ПММА и падение скорости реакции полимеризации в целом [11].

При введении во все эти смеси разного количества аэросила, как и в случае наполнения смесей разного состава, наблюдается торможение обеих реакций, обусловленное теми же факторами, что и при наполнении смесей разного состава.

Таким образом, кинетические исследования образования смесей при изменении соотношения исходных компонентов в разных условиях их фор-

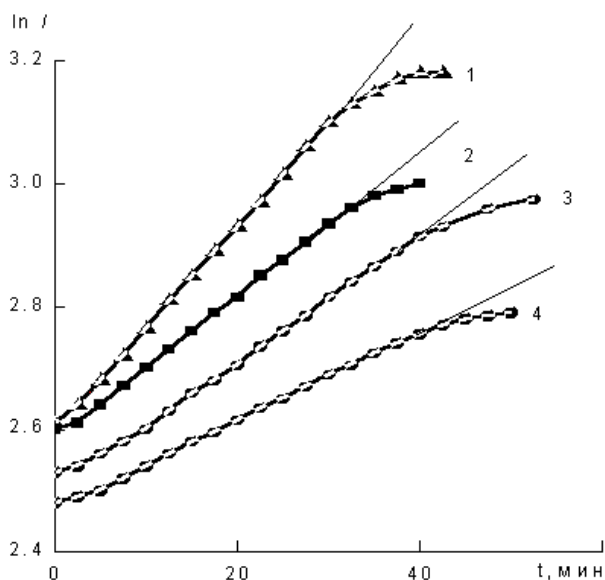


Рис. 3. Зависимость $\ln I$ от времени для смесей исходного состава ПУ/ПММА=50/50: ненаполненной (1) и наполненных 1 % (2), 2 % (3) и 5 % (4) аэросила.

мирования показали, что введение наполнителя приводит к замедлению скоростей образования как ПУ, так и ПММА, причем тем в большей степени, чем больше аэросила присутствует в системе.

Обнаруженные кинетические закономерности формирования линейных ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных смесях отражаются и на проходящих в изучаемых системах процессах фазового разделения. На рис. 3 приведены зависимости логарифма интенсивности рассеянного света от времени для ненаполненной и наполненных различным количеством аэросила смесей ПУ/ПММА исходного состава 50/50. (Аналогичные зависимости получены и для смесей ПУ/ПММА состава 70/30 и 60/40). Из рис. 3 видно, что как для ненаполненных, так и наполненных смесей на начальных стадиях фазового разделения зависимость $\ln I = f(t)$ является линейной. В соответствии с теорией спиноподобного распада Кана–Хилларда [9, 10]

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

или

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

где $2R(q)$ — фактор усиления, характеризующий скорость нарастания флуктуаций концентраций или скорость фазового разделения. Оцененные из наклонов графиков прямолинейных зависимостей $\ln I = f(t)$ величины $2R(q)$, а также времена начала фазового разделения для исследованных систем приведены в таблице. Введение наполнителя, как

следует из таблицы, приводит к увеличению времени начала фазового разделения и уменьшению его скорости. Это значит, что в наполненных системах реакционная смесь находится в гомогенном состоянии дольше, чем в ненаполненных, то есть молекулярные массы, при которых начинается процесс фазового разделения, достигаются в наполненных системах за более длительный период времени, чем в ненаполненных.

Аналогичное увеличение времени начала фазового разделения и уменьшение его скорости при введении наполнителя наблюдалось и для системы, изученной нами ранее [5]. Как было сказано, подобные эффекты могут быть связаны с резким увеличением вязкости наполненных систем по сравнению с ненаполненными, а также с возможной селективной адсорбцией реагирующих компонентов на поверхности аэросила. Следует отметить (таблица), что в момент фазового разделения степень превращения ММА очень мала как в ненаполненных, так и наполненных системах, причем ее величина практически не зависит от количества введенного аэросила. Степень же превращения ПУ в момент фазового разделения достаточно высокая в ненаполненных системах при всех исходных соотношениях ПУ/ПММА и резко уменьшается (примерно в 2 раза) при введении аэросила, то есть реакция уретанообразования замедляется настолько существенно, что, несмотря на увеличение времени начала фазового разделения при введении аэросила, к этому моменту ПУ образуется значительно меньше, чем в ненаполненных системах. Очевидно, это связано с тем, что в процессе полимеризации непрерывно изменяются молекулярные массы образующихся компонентов и их соотношение, и введение наполнителя влияет на эти параметры, которые являются определяющими для начала процесса фазового разделения.

Если сравнивать падение скорости фазового разделения при введении наполнителя в данной системе и изученной ранее [4], то видно, что для системы, в которой ПУ синтезирован на основе ОТМГ, ГМДИ и ДЭГ, это падение больше, чем в системе, где ПУ синтезирован на основе ОПГ, ТДИ и БД, то есть влияние наполнителя на процессы фазового разделения в реагирующих системах в зависимости от химической природы компонентов сказывается в разной степени. Однако и в первом и во втором случае наполнитель увеличивает время начала фазового разделения в смесях линейных полимеров, формирующихся *in situ*, и уменьшает скорость этого процесса.

Таким образом, проведенные исследования по-

казали, что фазовое разделение, проходящее при формировании ненаполненных и наполненных смесей, определяется кинетикой реакций образования их компонентов и подчиняется одним и тем же закономерностям независимо от природы ПУ. Они объясняются увеличением вязкости реакционной смеси при введении в нее наполнителя, а также изменением термодинамического взаимодействия между компонентами на границе раздела с твердым телом из-за возможной селективной адсорбции этих компонентов на поверхности наполнителя. На начальных стадиях фазовое разделение в ходе реакции происходит по механизму спинодального распада, для которого характерным является образование взаимосвязанных пространственно периодических структур, определяющих в конечном итоге свойства получаемых систем. При этом зависимость параметров фазового разделения от количества введенного аэросила является менее выраженной, чем для ранее изученной системы [5].

Что касается кинетики образования ПММА и ПУ на основе ОПГ, ТДИ, БД, то показано, что при введении аэросила в полимеризующуюся систему ПУ/ПММА изменяются не только скорости образования обоих компонентов, но и скорость фазового разделения, вызванного протеканием химических реакций. Скорости одновременно протекающих двух химических реакций в наполненных системах уменьшаются. Это является особенностью кинетики образования изучаемых смесей по сравнению с системами, содержащими ПУ другой химической природы, где наблюдалось ускорение полимеризации при введении аэросила. Причиной этого является меньшая растворимость в ММА изучаемого в данной работе ПУ, чем ранее изученного, что привело к росту скорости обрыва цепи и снижению скорости полимеризации в целом.

РЕЗЮМЕ. Досліджені кінетика утворення лінійних поліуретану та поліметилметакрилату в ненаповнених і наповнених аеросилом сумішах різного складу, що формуються *in situ*, і фазове розділення, індуковане хіміч-

ними реакціями їхнього утворення. Показано, що фазове розділення в наповнених сумішах визначається кінетикою реакцій утворення обох компонентів суміші і пов'язане з ростом в'язкості реакційної системи при введенні в неї наповнювача, а також зі зміною термодинамічної взаємодії між компонентами на межі розділу з твердим тілом через можливу селективну адсорбцію цих компонентів на поверхні наповнювача.

SUMMARY. The kinetics of formation *in situ* of linear polyurethane (PU) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) has been studied for the blends unfilled and filled by various amount of fumed silica. Phase separation induced by the chemical reactions of formation of PU and PMMA has been investigated too. It was shown that phase separation in filled blends is determined by the kinetics of reaction formation of both components of blend. It is related with the increase of the viscosity of the reaction systems due to introduction of filler and by changing of the thermodynamic interaction between components at the interface with solid due to selective adsorption of the components on the surface of filler.

1. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // *Polym. Intern.* -2002. -**51**, № 9. -P. 772—780.
2. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // *Polymer.* -1992. -**33**, № 3. -P. 610—618.
3. Липатов Ю.С., Косьянчук Л.Ф., Антоненко О.И. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер.Б.* -2005. -**47**, № 6. -С. 1042—1045.
4. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // *Polym. Intern.* -1995. -**37**, № 3. -P. 97—104.
5. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I. // *Ibid.* -2003. -**52**, № 5. -P. 664—669.
6. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F. // *Composite Interfaces.* -2004. -**11**, № 5-6. -P. 393—402.
7. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // *Докл. АН СССР.* -1989. -**307**, № 4. -С. 883—887.
8. Reich S., Cohen Y. // *Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* -1981. -**19**, № 8. -P. 1255—1267.
9. Cahn J.W., Hilliard J.E. // *J. Chem. Phys.* -1958. -**28**, № 2. -P. 258—267.
10. Cahn J.W. // *Ibid.* -1965. -**42**, № 1. -P. 93—99.
11. Гладышев Г.П., Понов В.А. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.* -М.: Наука, 1974.
12. Kosyanchuk L.F., Lipatov Yu.S., Babkina N.V. *et al.* // *J. Polym. Mater.* -2005. -**21**, № 1. -P. 105—114.