

Т. Д. Игнатова, академик НАН Украины Ю. С. Липатов,
Т. Т. Алексеева, Л. А. Сорочинская

Влияние пространственных ограничений на микрофазовое разделение в последовательных полу-ВПС

Effect of the cross-link density of a polyurethane (PU) network on the phase separation that proceeds in the course of styrene polymerization in the swelling PU network has been studied. It is shown that an increase of the cross-link density of PU leads to an acceleration of phase separation. Phase separation in the early stage proceeds according to the spinodal mechanism.

Известно [1], что при формировании взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и полу-ВПС из однофазной реакционной смеси при определенной величине конверсии происходит микрофазовое разделение (МФР), обусловленное термодинамической несовместимостью составляющих компонентов. Для одновременных ВПС и полу-ВПС, которые образуются в ходе одновременного протекания двух реакций полимеризации и поликонденсации различных мономеров, закономерности микрофазового разделения обстоятельно изучены [2–5]. Установлено, что эти процессы существенно определяются кинетическими условиями реакций. При этом микрофазовое разделение начинается уже при малых степенях конверсии и задолго до достижения точки геля.

В случае последовательных ВПС и полу-ВПС первоначально синтезируется матричная сетка одного компонента. Второй компонент вводится в матрицу путем набухания в нем матрицы с последующим его отверждением. Известно [1], что последовательные ВПС и полу-ВПС являются также микрогетерогенными двухфазными системами. Это означает, что первоначально однофазная набухающая система также претерпевает в ходе отверждения второго компонента микрофазовое разделение. Механизм этого процесса практически не изучен. В настоящей работе была поставлена задача выявить основные закономерности микрофазового разделения в последовательных полу-ВПС в зависимости от условий проведения реакции.

В работе авторов данного сообщения [6] впервые было установлено, что кинетика полимеризации в матрице зависит от пространственных ограничений, накладываемых матрицей на протекание реакции. Скорости реакций оказались зависимыми от объема внутрисеточного пространства и определяются, таким образом, густотой пространственной сетки матрицы. Поскольку кинетика реакции и микрофазовое разделение взаимосвязаны, мы исследовали процесс микрофазового разделения для матриц, отличающихся плотностью шивки сетки.

Были исследованы последовательные полу-ВПС на основе полиуретана (ПУ) с различной молекулярной массой полиоксипропиленгликолевой (ПОПГ) компоненты (500, 1000, 2000) и линейного полистирола (ПС), методика получения которых подробно описана в [6]. Процессы фазового разделения в формирующихся полу-ВПС изучали методом светорассеяния [7], который позволяет определить время начала фазового разделения и его скорость. Для этого готовую полиуретановую пленку, полученную на 1-й стадии, набухали в стироле

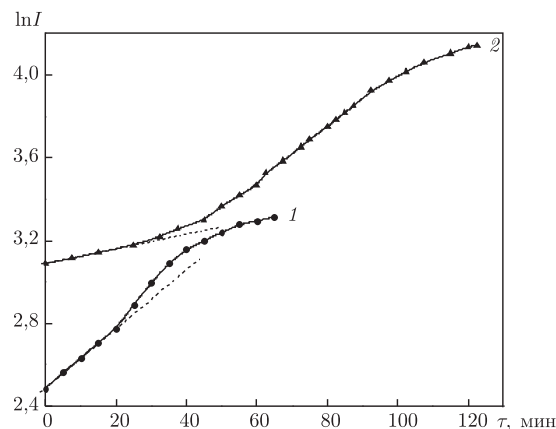


Рис. 1. Зависимость $\ln I$ от времени для полу-ВПС ПУ(1000)/ПС (1) и ПУ(2000)/ПС (2)

в присутствии инициатора при комнатной температуре до равновесного состояния. Набухшую ПУ-пленку переносили в камеру прибора светорассеяния, нагретую до 60 °С, и проводили полимеризацию стирола. Время начала фазового разделения в системе оценивали по точке перегиба на зависимости интенсивности светорассеяния от времени.

В табл. 1 представлены характеристики исследуемых систем [6] и параметры процесса фазового разделения, определенные методом светорассеяния. Из табл. 1 следует, что для полу-ВПС ПУ(1000)/ПС время начала фазового разделения составляет 48 мин, а для полу-ВПС ПУ(2000)/ПС — 145 мин, т. е. при увеличении молекулярной массы ПОПГ-компоненты полиуретана полимеризация стирола в набухшей ПУ-пленке осуществляется в однофазной системе более длительное время.

На рис. 1 показаны зависимости логарифма интенсивности рассеянного света от времени для изучаемых полу-ВПС. Из рисунка следует, что на начальных стадиях фазового разделения зависимость $\ln I = f(\tau)$ линейная, что в соответствии с теорией Кана-Хилларда [8] является одним из критериев спиноподобного механизма фазового разделения. По-видимому, можно предположить, что и в изучаемых системах ПУ/ПС фазовое разделение на начальных стадиях происходит по спиноподобному механизму, и теорию Кана-Хилларда можно применить для оценки кинетики фазового разделения в этих системах. В соответствии с [8], зависимость интенсивности рассеянного света от времени имеет вид:

$$I = I_0 \exp[2R(q)\tau] \quad \text{или} \quad \ln(I/I_0) = 2R(q)\tau,$$

где $2R(q)$ — так называемый фактор усиления, который характеризует скорость нарастания флуктуаций концентрации при изотермическом фазовом разделении (q — волновое число).

Таблица 1. Характеристики полу-ВПС ПУ/ПС [6] и параметры фазового разделения

Система	Соотношение компонентов, % (мас.)	M_c	Время начала МФР, мин	$2R(q) \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	Степень превращения ПС в момент начала МФР
ПУ(1000)/ПС	52/48	1170	48	0,227	0,046
ПУ(2000)/ПС	28/72	5700	145	0,056	0,110

Примечание. M_c — молекулярная масса отрезков цепей между узлами шивки в ПУ.

Из наклонов прямолинейных участков графиков зависимости $\ln I = f(\tau)$ были оценены величины $2R(q)$, которые оказались равными $0,227 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для полу-ВПС ПУ(1000)/ПС и $0,056 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для полу-ВПС ПУ(2000)/ПС (см. табл. 1). Таким образом, полученные результаты показывают, что увеличение молекулярной массы ПОПГ-компоненты в ПУ приводит к замедлению процессов фазового разделения в системе ПУ/ПС (увеличению времени начала фазового разделения и уменьшению его скорости).

Можно было предположить, что, поскольку процесс микрофазового разделения происходит в матричной сетке, он должен был бы протекать по механизму нуклеации и роста [1]. Однако полученные данные указывают на протекание разделения по спинодальному механизму. Следует отметить, что спинодальный механизм фазового разделения на ранних стадиях наблюдали и для других реакционных систем, в которых второй компонент формируется в присутствии готового первого компонента. Так, в работе [9] такой механизм фазового разделения обнаружен при полимеризации метилметакрилата в готовом сополимере этилена с винилацетатом (реакционное формирование смеси линейных полимеров), а в работе [10] — при полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в трехмерном ПУ (реакционное формирование полу-ВПС).

Как отмечалось выше, при одновременном способе отверждения реагирующих полимерных систем (смесей линейных полимеров и полу-ВПС) фазовое разделение существенно зависит от кинетических закономерностей образования каждого компонента [2, 11]. Очевидно, что при последовательном способе получения полу-ВПС особенности фазового разделения будут определяться кинетикой образования второго компонента, поскольку первый компонент уже полностью сформирован, и структурой последнего, в частности степенью сшивки в случае сетчатого полимера.

Изучение кинетики полимеризации стирола в набухшей ПУ-пленке [6] показало, что в полиуретане на основе ПОПГ-2000 стирол полимеризуется гораздо медленнее, чем в полиуретане на основе ПОПГ-1000. Однако на начальных стадиях реакции, до наступления фазового разделения в системе ПУ(1000)/ПС (48 мин), кинетические кривые полимеризации стирола в системах ПУ(1000)/ПС и ПУ(2000)/ПС мало отличаются друг от друга, и степени превращения стирола в них к этому моменту равны соответственно 4,6 и 3,6%. Очевидно, и молекулярные массы образующегося ПС, которые являются определяющим фактором для наступления фазового разделения, в обеих системах к этому времени будут примерно одинаковыми. Тем не менее, фазовое разделение в системе ПУ(2000)/ПС начинается гораздо позже (через 145 мин после начала реакции). Вероятно, различия процессов фазового разделения в полу-ВПС ПУ(1000)/ПС и ПУ(2000)/ПС обусловлены различной степенью сшивки ПУ-компоненты и, соответственно, различным количеством содержащегося в ней стирола.

Исходя из начального соотношения компонентов (см. табл. 1) и кинетики полимеризации стирола в набухшей полиуретановой пленке [6], были рассчитаны соотношения компонентов в формирующихся полу-ВПС в момент начала фазового разделения. Так, для системы ПУ(1000)/ПС это соотношение в момент начала фазового разделения в ней (48 мин) составляет ПУ : Ст : ПС = 52,0 : 45,8 : 2,2, а для системы ПУ(2000)/ПС в этот же момент — ПУ : Ст : ПС = 28,0 : 69,4 : 2,6, т.е. вторая система является более разбавленной стиролом по отношению к полимерным компонентам и остается в однофазном состоянии. К моменту начала фазового разделения во второй системе (145 мин) степень превращения стирола в ней составляет 11,0%, а соотношение компонентов — ПУ : Ст : ПС = 28,0 : 64,1 : 7,9. Как видно, и в этот момент система по-прежнему является более разбавленной стиролом

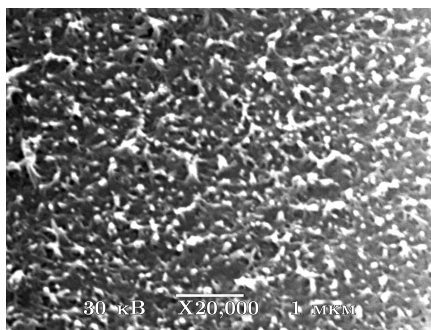


Рис. 2. Микрофотография конечной структуры полу-ВПС ПУ(2000)/ПС

по сравнению с полу-ВПС ПУ(1000)/ПС в момент начала ее фазового разделения (48 мин), однако здесь решающую роль уже играет молекулярная масса ПС, которая к этому времени достигает критических значений для данного соотношения компонентов и вызывает фазовое разделение. Таким образом, замедление фазового разделения в полу-ВПС ПУ(2000)/ПС по сравнению с полу-ВПС ПУ(1000)/ПС может быть обусловлено менее сшитой структурой ПУ-сетки на основе ПОПГ-2000, однако на начальных стадиях фазовое разделение и в одном, и в другом случаях осуществляется по спиноподобному механизму.

Очевидно, подтверждением спиноподобного механизма фазового разделения на начальных стадиях могут быть и результаты сканирующей электронной микроскопии полученных полу-ВПС. На рис. 2 для примера приведена микрофотография конечной структуры полу-ВПС ПУ(2000)/ПС, на которой отчетливо просматриваются отдельные участки взаимосвязанных непрерывных фаз, характерных для спиноподобного распада [9, 12].

Для полу-ВПС ПУ(500)/ПС наблюдать фазовое разделение методом светорассеяния не удалось (интенсивность светорассеяния не изменялась в течение всего времени полимеризации стирола), что может быть связано или с отсутствием фазового разделения в системе как такового из-за очень быстрого протекания реакции полимеризации [6], в течение которого оно не успевает произойти, или с образованием неоднородных структур очень малого размера, недоступных для обнаружения методом светорассеяния.

Таким образом, установлено, что в формирующихся последовательных полу-ВПС, в которых на 1-й стадии образуется сетчатый компонент, микрофазовое разделение на начальных стадиях происходит по спиноподобному механизму. Параметры микрофазового разделения существенно зависят от пространственных ограничений, накладываемых внутрисеточными объемами.

1. *Lipatov Yu. S.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. – Dnepropetrovsk: USChTU, 2001. – 328 p.
2. *Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Alekseeva T. T.* Effect of reaction conditions on the structure of interpenetrating polymer networks: 1. Effect of the curing kinetics on microphase structure in semi-IPNs based on polyurethane and poly(butyl methacrylate) // *Polym. Networks Blends.* – 1991. – **1**, No 1. – P. 129–135.
3. *Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Kuzmina G. I., Ignatova T. D.* Effect of reaction conditions on the structure of interpenetrating polymer networks. 2. Phase behavior of ternary interpenetrating networks // *Ibid.* – 1993. – **3**, No 2. – P. 89–92.
4. *Mikhal'chuk V. M., Lipatov Yu. S., Stroganoff V. F.* Effect of reaction conditions on the structure of interpenetrating polymer networks: 4. The formation of the structure of simultaneous IPNs based on the epoxy oligomer and diallyl monomers // *Ibid.* – 1996. – **6**, No 3. – P. 135–139.
5. *Lipatov Yu. S., Alekseeva T. T., Rosovitsky V. F., Babkina N. V.* Formation kinetics and viscoelastic properties of semi-interpenetrating networks based on crosslinked polyurethane and poly(butyl methacrylate) // *Polymer.* – 1992. – **33**, No 3. – P. 610–618.

6. Алексеева Т. Т., Липатов Ю. С., Протасеня Л. А. и др. Роль пространственных ограничений в синтезе полу-ВПС // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С. 108–114.
7. Reich S., Cohen Y. Phase separation of polymer blends in thin films // J. Pol. Sci.: Pol. Phys. Ed. – 1981. – **19**, No 3. – P. 1255–1276.
8. Cahn J. W. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic system // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**, No 1. – P. 93–99.
9. Chen W., Kobayashi S., Inoue T. et al. Polymerization-induced spinodal decomposition of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/methyl methacrylate mixture and the influence of incorporating poly(vinyl acetate) macromonomer // Polymer. – 1994. – **35**, No 18. – P. 4015–4021.
10. Шилов В. В., Карabanова Л. В., Дэвид Л. и др. Особенности гетерогенной структуры полу-взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана и полигидроксиэтилметакрилата // Полімер. журн. – 2005. – **27**, № 4. – С. 255–267.
11. Lipatov Yu. S., Kosyanchuk L. F., Nesterov A. E. Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms // Polym. Intern. – 2002. – **51**, No 9. – P. 772–780.
12. Розенберг Б. А. Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных полимер-олигомерных системах // Рос. хим. журн. – 2001. – **45**, № 5./6. – С. 23–31.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 04.05.2007

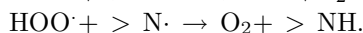
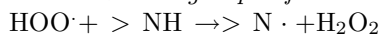
УДК 542.943.7:547.233:546.21:541.49:547.466

© 2007

О. В. Суховеев, член-корреспондент НАН Украины Г. О. Ковтун,
В. В. Суховеев

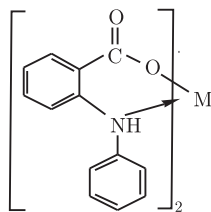
Каталіз обриву ланцюгів окиснення 1,3-циклогексадієну біс(N-фенілантранілатами) неперехідних металів

The catalysis of oxidization chain termination of 1,3-cyclohexadiene by bis(N-phenylanthranilates) of nontransition metals ML_2 (Mg, Ca, Sr, Ba) at 50 °C is determined. The mechanism of catalysis which is realized in the alternated reactions of hydroperoxide radicals $HO\cdot$ with $>NH^-$ and $>N\cdot$ -groups of a co-ordinated ligand is grounded:



The rate constants of the interaction of radicals $HO\cdot$ with ML_2 are measured: $10^{-4} \cdot k = 4.6 \pm 0.3$ (Ba), (2.1 ± 0.2) (Ca), (1.0 ± 0.2) (Sr), (0.6 ± 0.1) l/(mol · s) (Mg) at 50 °C.

У роботах [1, 2] розглянуто перші приклади стехіометричного обриву ланцюгів окиснення органічних сполук біс(N-фенілантранілатами) металів (ML_2):



M = Mg, Ca, Sr, Ba та Pd.