

УДК 541.64:536.7

Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, А.Є. Нестеров, Н.В. Ярова

ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧА НА СТУПІНЬ СЕГРЕГАЦІЇ В ПОЛІМЕРНИХ СУМІШАХ, СФОРМОВАНИХ *IN SITU*

Для сумішей лінійних полімерів (поліметилметакрилату з поліуретанами (ПУ) різної хімічної природи), сформованих *in situ* за різними типами одночасних реакцій, оцінені ступені сегрегації α ПУ в ПУ-збагачену фазу. Показано, що величина α визначається термодинамічною сумісністю компонентів (величиною параметра термодинамічної взаємодії χ_{12}), а також залежить від складу суміші і хімічної природи ПУ. На ступінь сегрегації ПУ значно впливає і введення в реакційні суміші мінерального наповнювача та його концентрація, що обумовлено в основному різким падінням швидкості фазового розділення, пов'язаним з обмеженням рухливості макромолекул в результаті їх взаємодій з поверхнею наповнювача і суттєвим збільшенням в'язкості системи.

У великій кількості робіт (див., наприклад, [1, 2]), присвячених вивченню особливостей формування взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), показано, що в залежності від співвідношення швидкостей хімічних реакцій утворення їх компонентів і фазового розділення можливі різні типи морфологічних структур. В системах, де швидкість цих хімічних реакцій перевищує швидкість фазового розділення, співвідношення компонентів мало змінюється в процесі реакцій до досягнення точки гелеутворення у напів-ВПС і ВПС, або досягнення склування суміші у напів-ВПС і сумішах лінійних полімерів, коли температура склування одного з компонентів досягає температури реакції. Після цього відбувається дуже повільне фазове розділення. Це відповідає концентраційному стрибку в область нерівноважного стану системи і фазове розділення не відрізняється від звичайного фазового розділення, індукованого температурним стрибком [2].

У системах, де швидкість фазового розділення набагато більша за швидкість хімічних реакцій, воно відбувається з утворенням доменної структури і співвідношення компонентів у доменах практично відповідає тому, що існувало на початкових стадіях фазового розділення. Подальший перебіг хімічних реакцій здійснюється в гетерогенних умовах. Оскільки при цьому збільшується в'язкість системи, швидкість фазового розділення зменшується і воно повільно продовжується, як і у першому випадку. Хімічні реакції зшивання і засклоування суміші гальмують фазове розділення і пере-

водять систему в нерівноважний стан, а склад кінцевих розділених фаз буде залежати від співвідношення швидкостей реакцій і фазового розділення. Крім того, на процеси утворення кінцевих структур має суттєво впливати і ступінь сумісності компонентів. Відзначимо, що характерною особливістю систем, які одержують реакційним формуванням, є утворення міжфазної області в результаті загальмованого фазового розділення (так звана "вимушена" сумісність за відсутності справжньої термодинамічної сумісності) і спінодального механізму фазового розділення [2]. Таким чином, склади кінцевих розділених фаз і ступінь виділення компонентів в ту чи іншу фазу (ступінь сегрегації) мають, в принципі, залежати як від співвідношення швидкостей реакцій і фазового розділення, так і від сумісності компонентів.

При отриманні *in situ* сумішей двох лінійних полімерів процеси формування їх структури практично такі ж, як і для напів-ВПС та ВПС [3]. Відмінність полягає у відсутності хімічних реакцій зшивання і фіксації фазоворозділених структур після досягнення точки гелеутворення, що може завести подальшому мікрофазовому розділенню системи. Для сумішей лінійних полімерів фазове розділення може відбуватися аж до досягнення температури склування однієї із виділених фаз і, таким чином, призводити до підвищення ступеня сегрегації компонентів в ту чи іншу фазу. При цьому, очевидно, ступінь сегрегації має залежати в основному від термодинамічної сумісності компонентів.

© Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, А.Є. Нестеров, Н.В. Ярова, 2008

У зв'язку з цим було цікавим дослідити фазове розділення і оцінити ступені сегрегації компонентів в ту чи іншу фазу саме в сумішах лінійних полімерів і порівняти їх з термодинамічною сумісністю компонентів. З цією метою в даній роботі ми визначили ступені сегрегації компонентів в одну із фаз для сумішей поліуретану (ПУ) з поліметилметакрилатом (ПММА), сформованих *in situ*, а також дослідили вплив мінерального наповнювача на ступінь сегрегації. Раніше [4—7] нами було показано, що введення наповнювача в такі системи призводить до зміни співвідношення швидкостей реакцій утворення компонентів суміші, збільшення часу початку фазового розділення і різкого зменшення його швидкості. Ці ефекти пов'язані зі збільшенням в'язкості реакційного середовища внаслідок утворенням структурної сітки наповнювача і зменшенням рухливості реагуючих компонентів, обумовленим адсорбційними взаємодіями їх з поверхнею наповнювача. Процеси фазового розділення в таких наповнених системах відбуваються в нерівноважних умовах, в результаті чого слід очікувати на істотне зменшення ступеня сегрегації компонентів і збільшення частки міжфазної області.

Для оцінки ступеня сегрегації в системі ПУ/ПММА ми застосували метод ДСК. Таке використання зручно з тієї причини, що досліджувана система складається із “м'якого” (ПУ) і “жорсткого” (ПММА) компонентів, при цьому стрибок теплоємності ΔC_p для ПУ майже в три рази більший, ніж для ПММА, а різниця між температурами склування T_c розділених фаз становить більше сотні градусів.

Відомо, що для однофазової суміші полімерів стрибок теплоємності ΔC_p — величина практично адитивна [8]. Тому розглядаючи ПУ-збагачену фазу як однофазову і квазірівноважну зі стрибком теплоємності ΔC_{p1} , ступінь сегрегації ПУ в ПУ-збагачену фазу можна оцінити як $\alpha = \Delta C'_{p1} / \Delta C^0_{p1}$, де $\Delta C'_{p1}$ — стрибок теплоємності при температурі склування ПУ-збагаченої фази, перерахований на 1 г ПУ з урахуванням фактичного вмісту ПУ в ПУ-збагаченій фазі ($\Delta C'_{p1} = \Delta C_{p1} w'_1 / w_1$, де w_1 — масова частка ПУ у вихідній суміші, w'_1 — у збагаченій фазі), а ΔC^0_{p1} — стрибок теплоємності чистого ПУ. Різницю ($\Delta C^0_{p1} - \Delta C'_{p1}$) можна віднести до кількості ПУ, який знаходиться поза ПУ-збагаченою фазою (в міжфазній області і ПММА-збагаченій фазі). Такий метод був використаний для оцінки ступеня сегрегації гнучких сегментів у сегментованих поліуретанах [9]. Там же було показано, що ступінь сегрегації гнучких сегментів

залежить від параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} між гнучкими і жорсткими сегментами, який, в свою чергу, залежить від хімічної природи компонентів. Тому і в нашій роботі за даними ДСК були розраховані параметри термодинамічної взаємодії χ_{12} між ПММА та ПУ, синтезованим на основі різних олігогліколів, з метою встановлення взаємозв'язку між ступенем сегрегації ПУ і параметрами χ_{12} , а також досліджено вплив наповнювача на ступінь сегрегації ПУ. Методом світлорозсіяння оцінювали залежність швидкості фазового розділення від складу сумішей та концентрації наповнювача.

Об'єктами досліджень були суміші ПММА і двох ПУ, синтезованих із макродізоціанатів на основі олігопропіленгліколю (ОПГ) з $M=1000$ і толуюлендіізоціанату (ТДІ) у співвідношенні 1:2 і бутандіолу як подовжувача ланцюга, та на основі оліготетраметиленгліколю (ОТМГ) з $M=1000$ і гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) у тому ж співвідношенні і діетиленгліколю як подовжувача ланцюга. Каталізатор утворення ПУ — дибутилоловодилауринат, ініціатор утворення ПММА — 1,1-азо-*bis*-(ізобутиронітрил). Одночасні реакції поліпрієднання та вільнорадикальної полімеризації проводили при 333 К. Кінетику утворення ПУ і ПММА та фазове розділення, що супроводжує хімічні реакції, вивчали за методиками, описаними в роботі [3], а калориметричні виміри виконували за методикою, наведеною в [6]. За даними ДСК стрибки теплоємності ΔC_p дорівнювали 0.7 і 0.9 Дж/гК для ПУ на основі ОПГ і ОТМГ відповідно та 0.3 Дж/гК для ПММА (за даними [10] навіть 0.2 Дж/гК), а $T_c=253$ К для обох ПУ і 383 К для ПММА. Із залежності інтенсивності світлорозсіяння від часу перебігу реакцій розраховували параметр $2R(q)$, який характеризує швидкість фазового розділення, а із результатів ДСК за методом Каучмена [11] — склади виділених фаз, на основі яких оцінювали параметри термодинамічної взаємодії між компонентами сумішей χ_{12} , використовуючи рівняння типу наведених в [10]. Із даних ДСК розраховували також частку міжфазної області $(1 - F)$ за співвідношенням, запропонованим Фрідом [12]:

$$1 - F = 1 - \frac{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}}{w_1 \Delta C^0_{p1} + w_2 \Delta C^0_{p2}},$$

де ΔC_{pi} — стрибок теплоємності i -тої розділеної фази, ΔC^0_{pi} — стрибок теплоємності i -го чистого компонента, а w_i — його масова частка у вихідній суміші. Наповнювачем був аеросил марки А-175

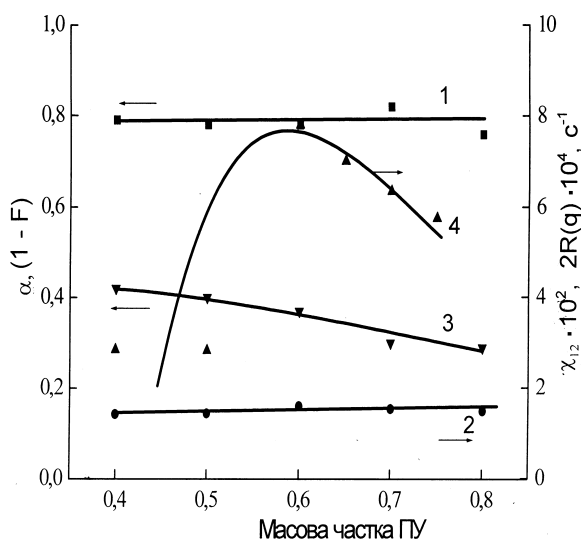


Рис. 1. Залежності ступеня сегрегації (1), параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (2), частки міжфазної області (3) та параметра $2R(q)$ (4) від складу сумішей ПУ на основі ОПГ з ПММА.

з питомою поверхнею $175 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рис. 1 наведені залежності ступеня сегрегації ПУ на основі ОПГ від складу сумішей ПУ/ПММА. Тут же наведені і концентраційні залежності параметрів термодинамічної взаємодії χ_{12} , параметрів $2R(q)$ і частки міжфазної області $(1 - F)$. Видно, що для цих сумішей ступінь сегрегації ПУ в ПУ-збагачену фазу практично не змінюється зі складом суміші (крива 1). Мало змінюється і розрахована за Фрідом [12] частка міжфазної області (незначно зменшується зі збільшенням концентрації ПУ) (крива 3). В той же час концентраційна залежність параметра $2R(q)$ проходить через максимум (крива 4). Отже, в даному випадку, на відміну від напів-ВПС та ВПС [1, 2], відсутня кореляція між концентраційною залежністю ступеня сегрегації ПУ і швидкістю фазового розділення на його початкових стадіях. В той же час спостерігається гарна кореляція концентраційних залежностей α і параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (криві 1 і 2). Ці дані свідчать про те, що склад кінцевих сумішей ПУ на основі ОПГ з ПММА практично не залежить ні від співвідношення швидкостей реакцій полімеризації і поліпрієднання [13], ні від швидкості фазового розділення на початкових стадіях, що суттєво відрізняє процес формування цих сумішей від процесу формування ВПС [1, 2].

Практично такі ж закономірності процесу сегрегації спостерігаються при формуванні *in situ* су-

мішей ПММА з ПУ, синтезованим на основі ОТМГ. Крім олігогліколя даний ПУ відрізняється від попереднього також іншою природою ізоціанату та подовжувача ланцюга, але, як було показано в [13], для цієї системи кінетичні закономірності утворення компонентів такі ж самі, як і для сумішей ПММА з ПУ, синтезованим на основі ОПГ [3]. Відмінність від попередньої системи полягає в тому, що ступінь сегрегації ПУ і параметр термодинамічної взаємодії χ_{12} зменшуються зі збільшенням вмісту ПУ (рис. 2, криві 1 і 2). В той же час, як і для попередньої системи, величина $2R(q)$ проходить через максимум у залежності від складу сумішей (крива 4). Невеликий максимум спостерігається і на концентраційній залежності частки міжфазної області (крива 3). Ці дані свідчать про те, що ступінь сегрегації ПУ, як і для попередньої системи, є функцією виключно параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} .

Введення наповнювача в дану систему приводить до суттєвого зменшення ступеня сегрегації ПУ (рис. 2, крива 1') і збільшення частки міжфазної області (крива 3'). Це може бути обумовлено як збільшенням сумісності компонентів (зменшенням параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (крива 2'), так і зниженням швидкості фазового розділення на початкових стадіях. У даному разі саме швидкість фазового розділення відіграє основну роль у зменшенні ступеня сегрегації і збільшенні частки міжфазної області. Свідченням цьо-

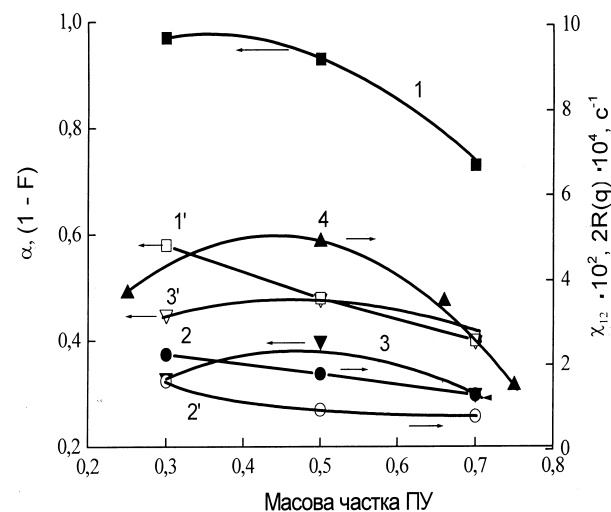


Рис. 2. Залежності ступеня сегрегації (1, 1'), параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (2, 2'), частки міжфазної області (3, 3') та параметра $2R(q)$ (4) від складу ненаповнених (1—4) та наповнених 5% аеросилу (1'—3') сумішей ПУ на основі ОТМГ з ПММА.

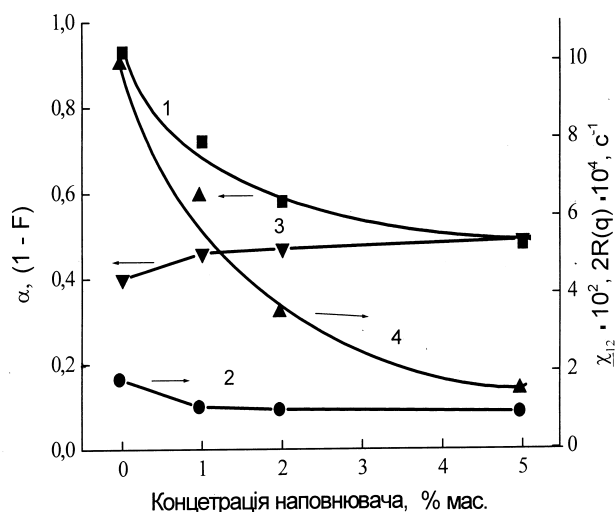


Рис. 3. Залежності ступеня сегрегації (1), параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (2), частки міжфазної області (3) та параметра $2R(q)$ (4) від концентрації наповнювача для суміші ПУ на основі ОТМГ з ПММА складу ПУ/ПММА = 50/50.

го можуть бути дані рис. 3, де наведені залежності ступеня сегрегації ПУ, швидкості фазового розділення, параметра термодинамічної взаємодії і частки міжфазної області від концентрації наповнювача для суміші ПУ/ПММА складу 50/50. Як видно із рис. 3, зі збільшенням концентрації наповнювача різко зменшується швидкість фазового розділення (крива 4). В той же час величина параметра χ_{12} практично не залежить від концентрації наповнювача (крива 2). Різке зменшення параметра $2R(q)$ пов'язано не стільки із збільшенням сумісності системи при введенні наповнювача (зменшення параметра χ_{12} , крива 2' на рис. 2 і крива 2 на рис. 3), скільки зі збільшенням в'язкості системи. Істотне збільшення в'язкості приводить до суттєвого зменшення коефіцієнта трансляційної дифузії компонентів, що, в свою чергу, різко знижує швидкість фазового розділення. Дійсно, згідно з теорією середнього поля [14], величина $2R(q)$ пропорційна уявному коефіцієнту дифузії D_{app} :

$$D_{app} = D_c(T)(\chi - \chi_s)/\chi_s = D_c(T)\epsilon_T,$$

де $\epsilon_T = (\chi - \chi_s)/\chi_s$ — рушійна сила фазового розділення, χ_s — параметр термодинамічної взаємодії між компонентами при температурі спінодалі, а $D_c(T)$ — коефіцієнт трансляційної дифузії. Таким чином, $2R(q)$ визначається двома факторами: коефіцієнтом трансляційної дифузії $D_c(T)$ і термодинамічною рушійною силою ϵ_T . Оскільки, як видно із рис. 3 (крива 2), параметр χ_{12} практично не

змінюється зі збільшенням концентрації наповнювача, тобто не змінюється термодинамічна рушійна сила ϵ_T , відповідальним за зниження ступеня сегрегації є різке зменшення трансляційного коефіцієнта дифузії $D_c(T)$, що приводить до падіння швидкості фазового розділення. Дійсно, автори роботи [15] показали, що, починаючи з відстані від твердої поверхні $\sim 4R_g$ (R_g — радіус інерції полімерного ланцюга), коефіцієнти дифузії макромолекул при $M = \text{const}$ лінійно зменшуються з наближенням до цієї поверхні.

Відзначимо, що різке зменшення параметра $2R(q)$ при введенні наповнювача спостерігалось нами і для звичайних сумішей лінійних полімерів при термостимульованому фазовому розділенні [16], що було приписано утворенню граничного шару на поверхні наповнювача і зменшенню трансляційного коефіцієнта дифузії $D_c(T)$, обумовленому обмеженням рухливості макромолекул через їх взаємодію з поверхнею наповнювача.

Відмітимо також, що в даному разі частка міжфазної області практично не залежить від концентрації наповнювача (крива 3 на рис. 3), що не зовсім зрозуміло: в принципі, зі збільшенням концентрації наповнювача і зменшенням швидкості фазового розділення має збільшуватися і частка міжфазної області [1, 2]. Можливо, цей ефект обумовлений недосконалістю рівняння Фріда для оцінки частки міжфазної області, яке не враховує перерозподіл компонентів у розділених фазах.

Таким чином, проведені дослідження показали, що на ступінь сегрегації “м'якого” компонента (ПУ) в сумішах лінійних ПУ з ПММА, сформованих *in situ* за різними типами одночасних реакцій, визначається виключно термодинамічною сумісною компонентів, яка, в свою чергу, залежить від хімічної природи ПУ. Ці дані узгоджуються з результатами роботи [9], де показано, що ступінь сегрегації “м'яких” сегментів у сегментованих поліуретанах різної хімічної природи лінійно залежить від параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} між “м'якими” і “жорсткими” сегментами. На ступінь сегрегації ПУ значно впливає також і введення в реакційні суміші мінерального наповнювача та його концентрація, що обумовлено різким падінням швидкості фазового розділення, пов'язаним з обмеженням рухливості макромолекул у результаті взаємодії з поверхнею наповнювача і суттєвим збільшенням в'язкості системи.

РЕЗЮМЕ. Для смесей линейных полимеров (полиметилметакрилата с полиуретанами (ПУ) различной хи-

мической природы), сформированных *in situ* по разным типам одновременных реакций, оценены степени сегрегации α ПУ в ПУ-обогащенную фазу. Показано, что величина α определяется термодинамической совместимостью компонентов, а также зависит от состава смеси и химической природы ПУ. На степень сегрегации значительно влияет и введение минерального наполнителя, что обусловлено в основном резким падением скорости фазового разделения, связанным с ограничением подвижности макромолекул в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя и существенным увеличением вязкости системы.

SUMMARY. For the blends of linear polymers (poly(methyl methacrylate) and polyurethanes (PU) of the different chemical nature) formed *in situ* according to the different types of simultaneous reactions the segregation degrees of PU into PU-enriched phase have been evaluated. It is shown that the segregation degree is determined by thermodynamic compatibility of the components. The filler introduction influences on the segregation degree too. The effect observed may be explained by the rough decrease of phase separation rate, which is related with the restriction of macromolecules mobility imposed by the interactions with solid and the considerable increase of system viscosity.

1. *Lipatov Yu.S.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
2. *Lipatov Yu.S., Nesterov A.E.* Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster-Basel: Technomic Publ. Co, 1997.

3. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E.* // *Polym. Int.* -2002. -**51**, № 9. -P. 772—780.
4. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I.* // *Ibid.* -2003. -**52**, № 5. -P. 664—669.
5. *Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И.* // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 5. -С. 53—57.
6. *Lipatov Yu.S., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V.* // *Europ. Polym. J.* -2006. -**42**, № 11. -P. 3102—3107.
7. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* -2006. -**102**, № 5. -P. 4545—4651.
8. *Beckman E.J., Karasz F.E., Porter R.S. et al.* // *Macromolecules.* -1988. -**21**, № 4. -P. 1193—1194.
9. *Camberlin Y., Pascault J.P.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* -1984. -**22**, № 10. -P. 1835—1844.
10. *Kim W.N., Burns C.M.* // *Macromolecules.* -1987. -**20**, № 8. -P. 1876—1882.
11. *Couchman P.R.* // *Ibid.* -1978. -**11**, № 6. -P. 1156—1161.
12. *Hourston D.J., Song M., Hammiche A. et al.* // *Polymer.* -1997. -**38**, № 1. -P. 1—7.
13. *Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -2004. -**46**, № 9. -С. 1549—1557.
14. *Hashimoto T., Kumaki J., Kawai H.* // *Macromolecules.* -1983. -**16**, № 4. -P. 641—648.
15. *Pu Y., Rafailovich M.H., Sokolov J. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* -2001. -**87**, № 20. -P. 206101 (1—4).
16. *Lipatov Yu.S., Nesterov A.E., Ignatova T.D., Nesterov D.A.* // *Polymer.* -2002. -**43**, № 3. -P. 875—880.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 27.02.2008

УДК 541.64.057, 678.744.3

В.С. Дутка, Ю.В. Деркач, Н.М. Сіховська

ПЕРОКСИДОВАНІ КОПОЛІМЕРИ СТИРОЛУ ТА МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ

Модифікацією кополімеру стиролу і малеїнового ангідриду довголанцюговою аліфатичною пероксикислою отримано пероксидовмісні полімерні продукти (ПСМА). Показано, що змінюючи співвідношення між ангідридними ланками макромолекули кополімеру і кількістю модифікатора — пероксидекановою кислотою, можна отримувати пероксидовмісні продукти з різним вмістом діацильних пероксидних груп. Знайдено ефективні константи швидкості термічного розпаду пероксидних груп макромолекули ПСМА і енергії активації процесу термолізу, які лежать в межах 91.1—127.2 кДж/моль.

Реакційноздатні пероксидовмісні полімери широко застосовуються як ініціатори радикальної полімеризації, модифікатори поверхні мінеральних наповнювачів, компоненти для синтезу композиційних матеріалів та ін. [1—4]. Полімерні пероксидовмісні сполуки, які крім —О—О— групи міс-

тять і інші функціональні групи, можуть застосовуватись як структуруючі агенти полімерних композиційних матеріалів або використовуватись для обробки твердих поверхонь [5—7]. У циклі робіт, виконаних під керівництвом професора С. Воронова [7—10], показано, що гетерофункціональні

© В.С. Дутка, Ю.В. Деркач, Н.М. Сіховська, 2008