

УДК 678.01: 678.664: 678.84

**А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, А.Р. Золотарев, М.А. Гуменная, М.Я. Вортман,  
Н.С. Клименко, В.М. Рудаков, В.В. Шевченко****ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ  
НА ОСНОВЕ УРЕТАНМОЧЕВИННЫХ АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

Получен органо-неорганический полимерный литийпроводящий электролит совместной конденсацией уретанмочевинных мономерного, содержащего литийсульфовую группу в своем составе, и оксиэтиленсодержащего олигомерного алкоксисилильных прекурсоров. Данный композит характеризуется уровнем проводимости  $1.5 \cdot 10^{-6}$  См/см при 20 °С и  $5.2 \cdot 10^{-5}$  См/см при 100 °С. Дополнительное введение соли  $\text{LiClO}_4$  приводит к повышению уровня проводимости электролита в 3—3.5 раза. Температурная зависимость проводимостей описывается уравнением Вогеля–Таммана–Фальчера, связывающего механизм ионного переноса с сегментальной подвижностью олигоэфирных цепей.

*ВВЕДЕНИЕ.* Литиевые химические источники тока (ХИТ) имеют высокие удельные энергетические характеристики и представляют интерес для энергоснабжения разнообразных автономных объектов [1, 2]. Использование жидких электролитов в ХИТ, представляющих собой раствор литиевых солей ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  и др.) в апротонных полярных растворителях (пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диэтилкарбонат, диметилкарбонат), а также систем типа полимер—растворитель—литиевая соль сопряжено с возможностью испарения растворителя, химической активностью растворителя по отношению к литию, а также возможностью соинтеркаляции молекул растворителя и материала катода [1]. Применение в литиевых ХИТ твердых полимерных электролитов (ТПЭ), состоящих из полимерной матрицы и диспергированных в ней литиевых солей (и других наполнителей), устраняет недостатки вышеописанных систем. Для изготовления ТПЭ используют различные полимеры, в состав основной цепи которых входят электронодонорные по отношению к различным катионам группы, что обеспечивает их ионную проводимость [1, 3]. В качестве таковых наиболее часто применяют полиэтиленоксиды и полиэтиленимины различной молекулярной массы [1—6].

Однако полученные на сегодняшний день ТПЭ, как правило, имеют низкую ионную проводимость при комнатной температуре ( $10^{-5}$ — $10^{-8}$  См/см); в процессе ионного переноса в данных электроли-

тах могут участвовать анионы, что обуславливает концентрационную поляризацию, а также возможно образование переходного слоя с высоким сопротивлением на границе электрод/электролит [1, 4].

С целью увеличения уровня ионной проводимости ТПЭ, повышения стабильности электролита по отношению к литиевому электроду, увеличения количества рабочих циклов электролита, а также уменьшения сопротивления на границе электрод/электролит в состав электролита вводят металлоксидные наполнители, такие как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  [7—10]. Недостатком металлоксидных наполнителей является склонность к агрегации ввиду их несовместимости с полимерной матрицей [4]. В то же самое время для обеспечения улучшения свойств ТПЭ необходимым условием является гомогенное распределение наполнителя в электролите [11]. Применение золь-гель метода позволяет достичь равномерного распределения неорганического компонента по органической матрице без существенной сегрегации фаз [12]. Однако на сегодняшний день золь-гель метод, как правило, применяют для получения микропористых и гелевых литийпроводящих электролитов, содержащих полярный органический растворитель [2, 5, 13—15], проводимость которых достигает  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  См/см при комнатной температуре. Известны также полиэтиленоксидсодержащие ТПЭ, полученные с использованием золь-гель метода [16], но их уровень проводимости составляет  $10^{-5}$  См/см при комнатной температуре.

© А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, А.Р. Золотарев, М.А. Гуменная, М.Я. Вортман, Н.С. Клименко, В.М. Рудаков, В.В. Шевченко, 2011

Ранее [17] нами использован золь–гель метод для получения органо-неорганических протон-проводящих мембран на основе смеси алкоксисилильных уретанмочевинных олигооксиэтиленсодержащего и сульфокислотного прекурсоров. В данной работе предложенный подход был использован для синтеза литийпроводящих ТПЭ, причем с применением тех же прекурсоров. Как и в предыдущем случае, это позволяет получать электролиты с проводящей олигооксиэтиленовой фазой и наноразмерными неорганическими областями при условии одноионного механизма проводимости.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** 3-(изоцианатопропил)триэтоксисилан (Aldrich), 3-(аминопропил)триэтоксисилан (Aldrich), 2-аминоэтансульфокислота (ч.д.а),  $\text{LiClO}_4$  (ч.д.а) были использованы без дополнительной очистки; диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) были перегнаны перед применением. Толуилендиизоцианат (смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 20:80, Bayer AG) очищали вакуумной перегонкой перед использованием. Олигооксиэтиленгликоль с  $M_n$  1000 (Aldrich) обезвоживали нагреванием в вакууме при  $90^\circ\text{C}$ .

**Литиевая соль алкоксисилильного сульфокислотного прекурсора I.** В токе азота при температуре  $150^\circ\text{C}$  растворяли 2.00 г (0.0153 моль) литиевой соли 2-аминоэтансульфокислоты в 9 мл ДМСО, охлаждали полученный раствор до  $80^\circ\text{C}$ , добавляли 3.77 г (0.0153 моль) 3-(изоцианатопропил)триэтоксисилана и проводили реакцию до исчезновения изоцианатных групп. Полученный прекурсор использовали в виде 37 %-го раствора в ДМСО.

**Олигооксиэтиленсодержащий алкоксисилильный прекурсор II.** В токе азота при  $80^\circ\text{C}$  растворяли 5.00 г (0.0037 моль) изоцианатного форполимера на основе олигооксиэтиленгликоля  $M_n$  1000 и толуилендиизоцианата ( $\text{OH}/\text{NCO}=1:2$ ) в 1.5 мл ДМФА, добавляли 1.64 г (0.0074 моль) 3-(аминопропил)триэтоксисилана. Реакцию осуществляли до исчезновения изоцианатных групп. Продукт реакции использовали в виде 80 %-го раствора в ДМФА.

**Золь–гель синтез ТПЭ на основе прекурсоров I и II.** При комнатной температуре к 1.50 г 80 %-го раствора прекурсора II (1.20 г (0.0007 моль) сухого вещества) прибавляли 3.9 мл ДМФА, затем 2.00 г (0.8 г (0.0021 моль) сухого вещества) 40 %-го раствора прекурсора I. Реакционную смесь гомогенизировали 5–3 мин, добавляли 0.20 г 0.1 н.  $\text{HCl}$ , перемешивали 2–3 мин, выливали на тefло-

новую подложку, выдерживали 24 ч при комнатной температуре, термообработывали по 1 ч при температурах 60, 80,  $100^\circ\text{C}$  и далее 2 ч при  $120^\circ\text{C}$ . Полученную пленку (ТПЭ-1) снимали с подложки. Также была получена мембрана (ТПЭ-2) по аналогичной методике, однако на стадии смешения компонентов в реакционную смесь добавляли 10 %  $\text{LiClO}_4$  от массы реагентов [1, 14].

ИК-спектры с Фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре TENSOR 37 в спектральной области  $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Термогравиметрический анализ проводили на установке TA Instruments TGA Q50 в температурном диапазоне  $0\text{--}1000^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10\text{ град/мин}$ .

Удельную теплоемкость образцов в сухой азотной атмосфере определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра TM Instruments DSC Q2000 при скорости нагревания образцов  $10\text{ град/мин}$  в диапазоне температур от  $-100$  до  $200^\circ\text{C}$ , находящегося ниже температур деструкции для синтезированных материалов. При этом проводили по два сканирования для каждого образца.

Ионную проводимость синтезированных мембран определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале  $20\text{--}100^\circ\text{C}$  с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока P5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял  $0.1\text{--}100\text{ кГц}$ . Перед началом исследования образец прогревали до  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин в токе азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха и стабилизации толщины мембраны.

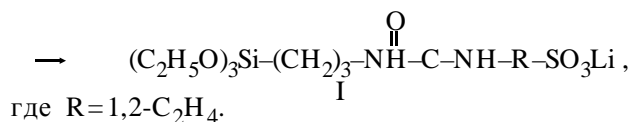
Проводимость синтезированных ППМ определяли по формуле:

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{S \cdot R_{dc}}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{dc}$  — проводимость постоянного тока,  $\text{См/см}$ ;  $S$  — площадь образца,  $\text{см}^2$ ;  $d$  — толщина образца,  $\text{см}$ ;  $R_{dc}$  — объемное сопротивление при постоянном токе,  $\text{Ом}$ .

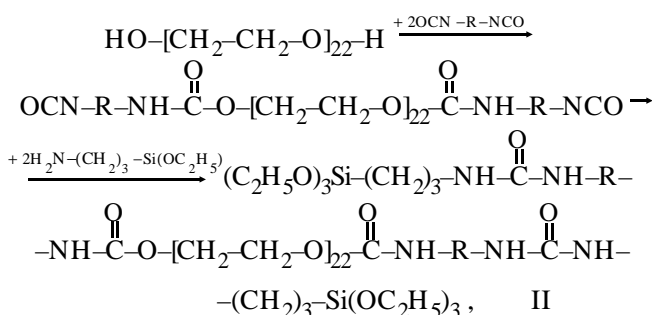
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** В данной работе представлен подход получения литийпроводящих органо-неорганических ТПЭ золь–гель методом, основанный на совместной конденсации двух типов карбофункциональных алкоксисилильных прекурсоров. Прекурсор I синтезирован согласно методике, изложенной в [17], с тем отличием, что он был получен в виде литиевой соли:





Такое строение прекурсора I позволяет получать ТПЭ с ковалентно присоединенными литий-сульфоновыми группами, что исключает анионную проводимость в композитах на его основе.

Олигомерный прекурсор II, содержащий гибкий олигооксиэтиленовый блок и жесткие уретаномочевинные фрагменты, получен по методике [17]:



где R=2,4-, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).

В его ИК-спектре присутствуют полосы валентных колебаний C=O и NH-групп уретанового фрагмента (1720 и 3300 см<sup>-1</sup> соответственно), а также полосы, отвечающие валентным колебаниям Si-O-C-связей алкоксисилильных групп в интервалах 800—850 и 1000—1110 см<sup>-1</sup> [18].

Назначение данного прекурсора состоит в придании пленкообразующих свойств формируемого ТПЭ, а также содействию диссоциации литийсульфоновых групп и транспорту ионов лития при отсутствии растворителей или пластифицирующих агентов в системе [1, 3, 5, 6]. Перенос ионов лития в такой системе связан с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленовых фрагментов (механизм Гротгуса (Grotthus)) [3, 5]. Наличие в составе прекурсоров уретаномочевинных жестких сегментов, способных к самоассоциации, может содействовать ТПЭ с регулярными ионпроводящими каналами, необходимыми для обеспечения ионной проводимости (по аналогии с [19]).

Путем вариации соотношения прекурсоров установлено, что мембрана с оптимальными прочностными показателями образуется при массовом соотношении прекурсоров I:II=40:60. При этом соотношение Li:O составляет 1:4. Дальнейшее повышение содержания неорганической составляющей приводило к потере пленкообразующих свойств формируемым материалом.

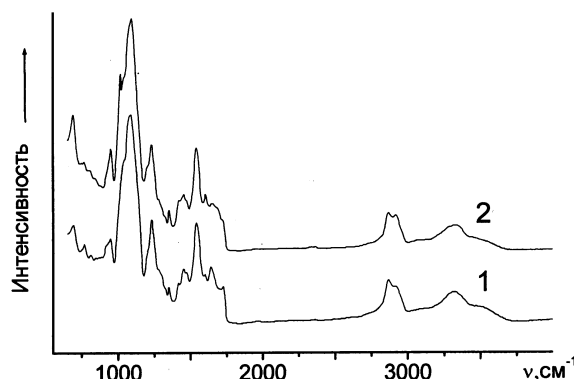


Рис. 1. ИК-спектры ТПЭ-1 (1) и ТПЭ-2 (2).

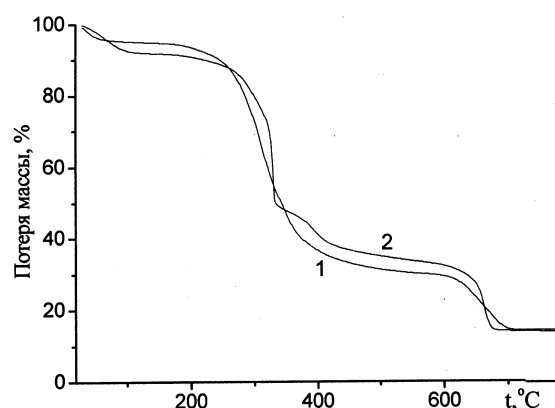


Рис. 2. Термогравиметрический анализ ТПЭ-1 (1) и ТПЭ-2 (2).

Для повышения концентрации ионов лития в составе ТПЭ-1 дополнительно вводили LiClO<sub>4</sub> (образец ТПЭ-2) в количестве, обеспечивающем соотношение Li:O=1:12. Это соотношение является оптимальным для достижения наиболее высоких значений ионной проводимости [1, 14].

Синтезированные ТПЭ в конденсированном состоянии являются гибкими пленками, не растворимыми в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей. В их ИК-спектрах (рис. 1) присутствуют полосы валентных колебаний C=O и NH-групп уретанового фрагмента (1720 и 3300 см<sup>-1</sup> соответственно), а также полосы, отвечающие валентным колебаниям Si-O-Si-связей силесквиоксанового каркаса в области 1000—1160 см<sup>-1</sup> [18]. Полосы валентных колебаний S=O-связей литийсульфоновых групп находятся в интервалах 1030—1070 и 1140—1250 см<sup>-1</sup>.

Согласно данным ТГА (рис. 2), потеря массы этими образцами проходит в три стадии. В температурном интервале 50—100 °С потеря массы 4—7 % происходит благодаря удалению влаги, сор-

бириванной из воздуха и образующейся в процессе доконденсации остаточных силанольных групп [20]. Начало интенсивного разложения наблюдается при температурах 235—280 °С, а потеря массы 60 % на этом этапе происходит благодаря деструкции сульфогрупп [21] и олигооксиэтиленовых фрагментов [22]. На третьей стадии при температурах свыше 600 °С происходит разложение остаточной органической части композитов и составляет 10—15 %.

Зависимость удельной теплоемкости ТПЭ-1 и ТПЭ-2 от температуры в атмосфере сухого азота определяли по двум сканированиям. На кривых ДСК 1 и 3 (рис. 3, скан 1 образцов ТПЭ-1 и ТПЭ-2 соответственно) наблюдаются температурные переходы стеклования при –31 и –24 °С соответственно, а также широкие эндотермические пики, связанные с удалением влаги, сорбированной из воздуха и образовавшейся в результате доотверждения систем за счет оставшихся силанольных групп [20]. На кривой 2 ДСК образца ТПЭ-1 (рис. 3, скан 2) наблюдаются два температурных перехода при –32 и 23 °С. Первый из них связан со стеклованием олигооксиэтиленовых фрагментов и указывает на аморфную структуру полученного материала, способствующую переносу ионов лития [1, 3—6, 14]. Второй температурный переход при 23 °С вызван разрушением комплексов, образованных ионами лития и атомами кислорода олигоэфирных цепей [23]. При введении в состав образца соли  $\text{LiClO}_4$  (образец ТПЭ-2, рис. 3, кривая 4, скан 2) значение его температуры стеклования повышается до 10 °С в связи с увеличением количества комплексов лития с атомами кис-

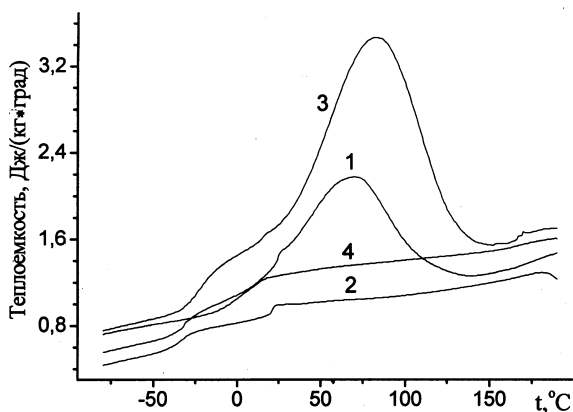


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости ТПЭ-1 (1 — скан 1, 2 — скан 2) и ТПЭ-2 (3 — скан 1, 4 — скан 2).

лорода олигоэфирных цепей, следствием чего является повышение жесткости последних. Температурный переход, связанный с разрушением комплексов ионов лития с атомами кислорода олигоэфирных цепей, на кривой 4 не наблюдается, что, вероятно, обусловлено сдвигом этого перехода в область температур термоокислительной деструкции образца.

Температурную зависимость ионной проводимости ( $\sigma_{dc}$ ) синтезированных систем измеряли в атмосфере сухого азота (рис. 4). Повышение проводимости с возрастанием температуры указыва-

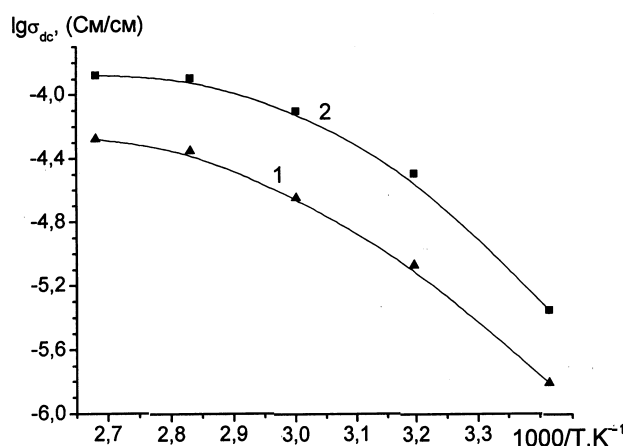


Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости синтезированных ТПЭ-1 (1) и ТПЭ-2 (2).

ет на ее ионный характер [24]. Ионная проводимость образца ТПЭ-1 составляет  $1.5 \cdot 10^{-6}$  См/см при 20 °С и  $5.2 \cdot 10^{-5}$  См/см при 100 °С. С введением соли  $\text{LiClO}_4$  (образец ТПЭ-2) наблюдается возрастание проводимости, которая равна  $4.2 \cdot 10^{-6}$  См/см при 20 °С и  $1.3 \cdot 10^{-4}$  См/см при 100 °С. Для сравнения, полиэтиленоксидсодержащие ТПЭ, которые получены в работе [2] и не содержат металлоксидных включений, характеризуются проводимостью  $1.5 \cdot 10^{-8}$ — $2.0 \cdot 10^{-7}$  См/см при 20 °С и  $3.2 \cdot 10^{-7}$ — $7.9 \cdot 10^{-6}$  См/см при 100 °С. Проводимость органо-неорганических полиэтиленоксидсодержащих ТПЭ, синтезированных с использованием золь-гель метода [16], составляет  $10^{-5}$  См/см при 25 °С. Приведенные данные свидетельствуют о перспективности предложенного подхода к формированию ТПЭ.

Температурные зависимости ионной проводимости для синтезированных мембран в “аррениусовских” координатах (рис. 4) имеют нелинейный вид и описываются уравнением Вогеля–Там-

мана–Фальчера (ВТФ) (2), связывающего механизм ионного переноса с сегментальной подвижностью олигоэфирных цепей [5, 11, 25]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot (T - T_0)}\right), \quad (2)$$

где  $E_A$  — энергия псевдоактивации ионного переноса;  $T_0$  — температура Вогеля (температура такого состояния полимера, в котором доля свободного объема равна нулю);  $\sigma_0$  — проводимость при постоянном токе при условии  $T \rightarrow T_0$ ;  $k$  — постоянная Больцмана. Параметры уравнения ВТФ для синтезированных композитов приведены в таблице.

#### Параметры уравнения Вогеля–Таммана–Фальчера

Образец	$E_A$ , мэВ	$T_0$ , К	$\sigma_0 \cdot 10^{-2}$ , См/см
ТПЭ-1	374	208	1.00
ТПЭ-2	258	202	0.12

Параметр  $E_A$  является формальной величиной, характеризующей энергетический барьер вращения сегментов полимерных цепей, от подвижности которых зависит величина проводимости. Как следует из таблицы, потенциальный барьер ионного переноса для ТПЭ-1 больше, чем для ТПЭ-2, что соответствует результатам измерений температурной зависимости ионной проводимости. Параметры  $T_0$  и  $\sigma_0$  также формальны и определяются путем аппроксимации уравнения ВТФ по экспериментальным данным [26].

Следует заметить, что для проводимости ТПЭ-1 и ТПЭ-2 характерно конкурирование двух факторов. С одной стороны, при введении в состав электролита дополнительно  $\text{LiClO}_4$  (образец ТПЭ-2) происходит повышение температуры стеклования, связанное с ограничением подвижности олигооксиэтиленовых фрагментов вследствие дополнительного комплексообразования, но, с другой стороны, увеличивается количество носителей заряда, что в конечном счете приводит к более высокому уровню проводимости данного образца.

Таким образом, предложенный подход к синтезу твердых полимерных литийпроводящих электролитов золь–гель методом позволяет получать электролиты, способные к одноионному механизму проводимости в отсутствие органических растворителей и других пластифицирующих

агентов. Введение дополнительного количества  $\text{LiClO}_4$  увеличивает уровень проводимости электролита в 3.0—3.5 раза.

**РЕЗЮМЕ.** Отримано органо-неорганічний полімерний літійпровідний електроліт сумісною конденсацією уретансечовинного полімерного, який містить літійсульфонову групу в своєму складі, та оксиетиленвмісного олигомерного алкоксисилільних прекурсорів. Даний композит характеризується рівнем провідності  $1.5 \cdot 10^{-6}$  См/см при  $20^\circ\text{C}$  і  $5.2 \cdot 10^{-5}$  См/см при  $100^\circ\text{C}$ . Додаткове введення солі  $\text{LiClO}_4$  приводить до збільшення рівня провідності електроліту в 3—3.5 рази. Температурна залежність провідностей описується рівнянням Вогеля–Таммана–Фальчера, що зв'язує механізм іонного переносу з сегментальною рухливістю олигоэфірних ланцюгів.

**SUMMARY.** Organic-inorganic polymeric lithium-conducting electrolyte is obtained by joint condensation of urethaneurea alkoxy silane monomeric precursor comprising lithium sulfonic group and alkoxy silane oxyethylene containing oligomeric precursor. Those electrolyte is characterized by conductivity level of  $1.5 \cdot 10^{-6}$  S/cm at  $20^\circ\text{C}$  and  $5.2 \cdot 10^{-5}$  S/cm at  $100^\circ\text{C}$ . The addition of  $\text{LiClO}_4$  salt to that one causes increment of conductivity level by the factor of 3—3.5. The temperature dependence of conductivity is expressed by Vogel–Tammann–Fulcher equation which links proton transfer mechanism with segmental motion of oligoether chains.

1. Колосницын В.С., Духанин Г.П., Думлер С.А., Новаков И.А. // Журн. прикл. химии. -2005. -78, № 1. -С. 3—16.
2. He X., Shi Q., Zhou X. et al. // Electrochim. Acta. -2005. -51, № 6. -P. 1069—1075.
3. Liang W.J., Kuo P.L. // Macromolecules. -2004. -37, № 3. -P. 840—845.
4. Tanaka R., Sakurai M., Sekiguchi H., Inoue M. // Electrochim. Acta. -2003. -48, № 14. -P. 2311—2316.
5. Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. // Chem. Materials. -2005. -17, № 3. -P. 661—669.
6. Barker R.E. // Pure & Appl. Chem. -1976. -46, № 2-4. -P. 157—170.
7. Shukla N., Thakur A.K. // J. Materials. Sci. -2010. -45, № 15. -P. 4236—4250.
8. Lee J.Y., Lee Y.M., Bhattacharya B. et al. // J. Solid State Electrochem. -2010. -14, № 8. -P. 1445—1449.
9. Zhang J., Huang X., Weib H. et al. // Electrochim. Acta. -2010. -55, № 20. -P. 5966—5974.
10. Ramesh S., Arof A.K. // J. Mater. Sci. -2009. -44, № 23. -P. 6404—6407.
11. Ghosh B.D., Ritchie J.E. // Chem. Materials. -2010. -22, № 4. -P. 1483—1491.
12. Urman K., Otaigbe J.U. // Prog. Polym. Sci. -2007. -32, № 12. -P. 1462—1498.
13. Zelozovska E., Borczyk-Lozcka M., Rysiakiewicz-Roi-

- sek E. // *Physica status solidi*. -2007. -4, № 3. -P. 774—777.
14. Ritchie J.E., Crisp J.A. // *Anal. Chim. Acta*. -2003. -496, № 1–2. -P. 65—71.
  15. Wu P.W., Holm S.R., Doung A.T. et al. // *Chem. Materials*. -1997. -9, № 4. -P. 1004—1011.
  16. Mustarelli P., Quartarone E., Tomasi C., Magistris A. // *Solid State Ionics*. -1996. -86–88, Pt 1. -P. 347—351.
  17. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А. и др. // *Доп. НАН України*. -2010. -№ 8. -С. 157—162.
  18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
  19. Michau M., Barboiu M. // *J. Materials. Chem*. -2009. -19, № 34. -P. 6124—6131.
  20. Aparicio M., Duran A. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* -2004. -31, № 1–3. -P. 103—107.
  21. Jalani N.H., Dunn K., Datta R. // *Electrochim. Acta*. -2005. -51, № 3. -P. 553—560.
  22. Honma I., Nomura S., Nacajima H. // *J. Membrane Sci.* -2001. -185, № 1. -P. 83—94.
  23. Chen H.W., Chang F.C. // *Polymer*. -2001. -42, № 24. -P. 9763—9769.
  24. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // *J. Polymer Sci.: Pt B: Polymer Physics*. -1995. -33, № 12. -P. 1737—1750.
  25. Gray F.M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. -New York: VCH Publ., Inc., 1991.
  26. Migahed M.D., Ahmed M.T., Kotp A.E. // *J. Macromol. Sci.: Pt B – Physics*. -2005. -44, № 1. -P. 43—53.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев  
Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка

Поступила 30.11.2010

УДК 541.64:539.2:536.7

Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, О.И. Антоненко, Т.Т. Тодосийчук

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ *IN SITU* БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЛИНЕЙНЫХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для формирующихся *in situ* смесей полиметилметакрилата (ПММА) с полиуретанами (ПУ) разной химической природы определены время достижения максимальной скорости полимеризации метилметакрилата и степень конверсии компонентов при этой скорости, а также степень конверсии компонентов и доля образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения для смесей ПММА/ПУ и полистирол/ПУ. Показано, что значения определяемых параметров зависят от химической природы компонентов и их термодинамической совместимости в реакционной системе.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последние десятилетия большое внимание уделяется реакционному смешению полимеров [1, 2], частным случаем которого является формирование *in situ* полимерных смесей [3, 4]. Ранее в наших работах по исследованию смесей несовместимых линейных полимеров, компоненты которых образуются одновременно по реакциям с разными механизмами (радикальной полимеризации и полиприсоединения) [5—9], было установлено, что изменение условий протекания одной из них влияет на скорость образования второго компонента. На определенных стадиях реакций образования компонентов в смеси происходит фазовое разделение. Показано, что на начальных стадиях оно осуществляется по механизму спинодального распада, при этом начальные стадии фазо-

вого разделения не влияют на кинетику реакций.

Для более полного понимания процесса формирования таких смесей целесообразным представляется исследование влияния химической природы смешиваемых компонентов на ряд параметров, характеризующих этот процесс, в частности, на время достижения максимальной скорости реакции полимеризации и степень конверсии компонентов при этой скорости, а также на степень конверсии и долю образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения. Эти знания важны, поскольку условия формирования смеси (проходящие химические реакции и индуцированное ими фазовое разделение) определяют конечную морфологию, а следовательно, и свойства получаемого полимерного материала. С этой целью бы-

© Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, О.И. Антоненко, Т.Т. Тодосийчук, 2011