

УДК 541.64:678.02:66.095.3

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

© 1992 г. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т.

Обобщены данные по кинетике реакций формирования взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Они образуются в ходе одновременного сплавления в реакционной системе двух пространственных сеток, химически не взаимодействующих друг с другом. Установлено, что кинетические характеристики формирования составляющих сеток в составе ВПС отличаются от таковых для «чистых» сеток. Взаимное влияние формирующихся сеток на кинетику их образования зависит от состава ВПС, соотношения скоростей составляющих реакций и порядка их проведения.

Особенностью формирования ВПС является то, что уже на ранних стадиях реакций в системе, как правило, возникает термодинамическая несовместимость молекулярных фрагментов составляющих сеток.

Библиография — 46 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	2187
II. Влияние компонентов одной сетки на кинетические закономерности образования второй сетки при формировании последовательных ВПС.....	2188
III. Кинетика формирования ВПС с учетом взаимосвязанности процессов и влияния на микрофазовое разделение	2193
IV. Заключение.....	2212

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что свойства полимерных материалов на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) зависят от термодинамической совместимости составляющих сеток и кинетики химических реакций, фиксирующих микрофазовое разделение на определенном уровне.

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время появляется все больше работ по этой проблеме. Если ранее исследования структуры и свойств ВПС проводились главным образом в лабораториях Фриша, Сперлинга, Липатова, которые позволили выявить основные структурные особенности и комплекс свойств, обусловленные микрогетерогенностью ВПС, то сейчас проблемой создания и изучения ВПС занимаются Хоурстон, Маэр, Видмаэр, Шу. Появляются работы японских и китайских исследователей. Апробированы многие полимерные композиции для создания ВПС. Так, например, Ким [1] изучал одновременные ВПС на основе полиуретана-полистирола или полиакрилатов, Хоурстон [2], методом ЯМР ^{13}C исследовал структуру и свойства ВПС на основе полиуретана-полифенилсилоксана, Диемо, Морин [3] изучали механические свойства ВПС на основе полиуретана-полиметилметакрилата, Би Хиринг, Ли Бинуа [4, 5] на основе поливинилацетата- полиметилметакрилата, Бирфорд, Чайлз [6] методом механической динамической спектроскопии исследовали ВПС на основе сплавленного бутадиенового или бутадиенстирольного эластомера и полистирола. Висчер, Маннерс [7] методом дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии исследовали новый класс взаимопроникающих полимерных сеток на

основе полиорганиофосфазенов и полиметилметакрилата, обладающих биосовместимостью и маслюстойчивостью. Большинство работ посвящены синтезу и изучению механических и вязкоупругих свойств [8—11] и морфологии [12—14] полученных материалов. Однако для того, чтобы использовать ВПС для различных технологий, необходимо детальное понимание кинетики отверждения и процессов микрофазового разделения в полимерных двухфазных системах и влияния этих параметров на вязкоупругие и механические свойства таких систем [15, 16].

Для взаимопроникающих сеток характерно то, что процессы разделения фаз протекают в результате формирования разнородных сеток из первоначально однородной системы, в связи с чем степень микрофазового разделения определяется кинетикой образования компонентов. Известно, что ВПС могут быть получены двумя способами: при одновременном и последовательном формировании полимерных сеток. Обычно первоначальная система является однофазной — при одновременном формировании это раствор компонентов, образующих две сетки, а при последовательном — набухший гель. Поскольку одновременно с химической реакцией при определенной степени конверсии начинается микрофазовое разделение, свойства ВПС определяются различиями скоростей образования индивидуальных сеток, которые можно варьировать в широких пределах, изменяя температуру отверждения для каждого компонента, концентрацию катализатора, концентрацию сшивающего агента, последовательность отверждения, используя термо- или фотоотверждение, соотношение компонентов в формирующемся ВПС. Необходимо также учитывать, что в случае как последовательных, так и одновременных ВПС реакции образования одной из сеток идут в матрице другой.

При получении одновременных ВПС кинетика реакций образования составляющих сеток различна, реакции идут по разным механизмам (полиприсоединение — полимеризация), при этом одна из сеток обычно образуется раньше и служит матрицей для образования другой. Сетка, образующаяся первой (матричная), существенно меняет условия протекания реакции образования второй сетки, выделяясь как микрофаза, вследствие возникающей термодинамической несовместимости цепей составляющих сеток. Это оказывает влияние на диффузионные параметры реакции образования второй сетки.

Хотя вышеупомянутые факторы дают основания предполагать отличия в кинетике формирования взаимопроникающих сеток от индивидуальных полимерных сеток, до сих пор изучению этого вопроса уделялось недостаточно внимания и лишь в последние годы началось интенсивное исследование кинетики реакций, одновременно и последовательно протекающих по различным механизмам и влияющих друг на друга.

II. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ОДНОЙ СЕТКИ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРОЙ СЕТКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ВПС

Исследования кинетики формирования ВПС начались сравнительно недавно. Это связано, вероятно, с тем, что при переходе от изучения индивидуальных полимерных сеток к ВПС кинетические закономерности становятся более сложными, по-видимому, вследствие быстрого увеличения вязкости реакционной среды в процессе как поликонденсации, так и радикальной полимеризации в заимовлияния двух процессов, протекающих в формирующемся ВПС.

Первые работы по изучению кинетики образования ВПС проведены авторами [3] на примере двух сетчатых полимеров полиуретан-полиметилметакрилат. Полиуретановая (ПУ) сетка была образована гибким блоком полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) ММ 2000 и ароматическим триизоцианатным аддуктом. В качестве катализатора использовали октоат олова (OcSn). Полиметилметакрилатная (ПММА) сетка была получена сополимеризацией метилметакрилата (ММА) и trimetilolipropan-trimetakrilata с использованием инициатора радикальной полимеризации — 2,2-азобис-изобутиронитрила (АИБН). Первой при комнатной температуре формировалась ПУ-сетка, а затем при температуре 50°C образовывалась ПММА-сетка. Исследовано

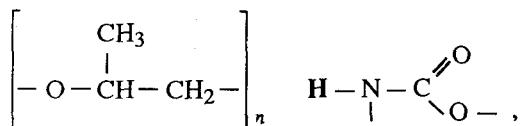
поочередно влияние всех компонентов ПММА-сетки на гелеобразование ПУ-сетки и аналогично проведено изучение влияния компонентов ПУ-сетки на гелеобразование ПММА-сетки. Рассмотрено влияние катализатора OcSn на скорость образования ПММА-сетки. Обнаружено, что составляющие ПММА-сетки не влияют на гелеобразование ПУ, в то время как компоненты ПУ-сетки уменьшают время гелеобразования от 180 до 30 мин. Это вызвано увеличением вязкости реакционной среды, что приводит к увеличению скорости образования ПММА-сетки (V_p) в присутствии компонентов ПУ-сетки за счет уменьшения константы обрыва (K_o), согласно уравнению [17]:

$$V_p = \frac{K_p[M]\sqrt{V_{ин}}}{\sqrt{K_o}} \quad (1)$$

где $[M]$ — концентрация мономера, K_p — константа роста цепей, V_p — скорость роста цепей, $V_{ин}$ — скорость инициирования, K_o — константа обрыва.

Более подробно влияние катализатора OcSn на скорость образования ПММА-сетки изучено в работе [18]. Из данных по электропроводности системы авторы пришли к выводу, что катализатор не влияет на скорость распада инициатора, но ускоряет полимеризацию и сополимеризацию метакрилатов за счет поляризации двойных связей мономера и облегчает присоединение к ним радикалов, чем вызывает ускорение реакции образования ПММА в присутствии катализатора OcSn.

Также обсуждается возможность образования химической связи между ПУ- и ПММА-сетками. Присутствие в реакционной среде двух компонентов ПУ-сетки — полиоксипропиленгликоля и триизоцианатного аддукта, содержащих подвижный атом водорода



который может отщепляться радикалом, позволяет предположить возможную передачу реакции, которая схематически представлена как:

I стадия:

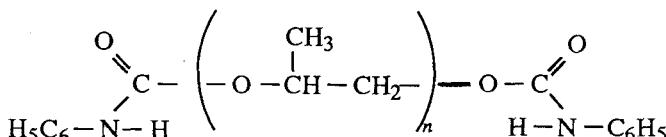


II стадия:



где Ac — мономер MMA; T — компонент, содержащий оксипропиленовую или уретановую группу, Ac и T соответственно радикалы.

Если реакции (II а и б) имеют место, то образуется химическая связь между ПУ и ПММА. Для подтверждения этого предположения в экспериментальных условиях, описанных выше, полимеризовалась смесь мономеров метакрилата с различным количеством α , ω -фенилуретанового аддукта ПОПГ:



Полученные продукты экстрагировались растворителем и анализировались методом ИК-спектроскопии. Обнаружено, что ПУ-компонент экстрагируется более чем на 90% (от введенного). Для системы, содержащей 20% ПУ и 80% ПММА, после экстракции

в полиметилметакрилатной сетке остается 1,8% ПУ. Это низкое значение, поэтому если даже и существует химическая прививка, то она настолько невелика, что ее влияние на макроскопические свойства ВПС незначительно.

Данной работой [18] сделан первый шаг в изучении таких сложных систем, какими являются ВПС. Авторами было показано, что необходимо учитывать влияние каждого компонента одной сетки на образование второй сетки и наоборот, а также возможность побочных реакций, которые могут нарушать или препятствовать образованию одной из сеток.

В последующих работах [19—22] показано влияние концентрации сшивающего агента и инициатора для поликарилатной сетки, соотношение NCO/OH и соотношение компонентов ПУ/ПММА на прозрачность и вязкоупругие свойства полученных ВПС и полу-ВПС.

Для изучения кинетики формирования ВПС и полу-ВПС на основе ПУ и ПММА, полученных как описано в работе [3], был использован метод ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием [23], позволяющий изучать кинетику одновременного формирования ВПС (группа NCO поглощает в области $2275,5 \text{ см}^{-1}$, а связь C=C в области 1639 см^{-1}). Авторы [23] изучали влияние различных факторов (температура, концентрация сшивающего агента, концентрация ПУ в растворе) на образование индивидуальных сеток ПУ и ПММА в составе ВПС. При изучении ПУ-сетки в этилацетате (ЭА) при концентрации ПУ/ЭА 25/75 мас.% с увеличением концентрации катализатора OcSn от 0,38 до 1,0 мас.% скорость образования ПУ увеличивается, но дальнейшее увеличение концентрации катализатора до 2% не влияет на скорость образования ПУ. Также показано, что с увеличением содержания ПУ в этилацетате при постоянном содержании катализатора увеличивается скорость образования ПУ-сетки, аналогично влияет и температура, при которой происходит образование ПУ-сетки. При изучении образования ПММА обнаружено, что сшивающий агент ускоряет образование сетчатой структуры ПММА по сравнению с линейным полимером, при этом начало автоускорения сдвигается в сторону меньших значений времени, а присутствие катализатора OcSn усиливает эффект сополимеризации.

Исследование одновременных ВПС состава ПУ/ПММА 34/66 мас.% методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье показало, что характер кинетических кривых ПУ и ПММА не отличается от исходных, на основании чего делается вывод об отсутствии химического взаимодействия между двумя сетками ВПС.

В дальнейшем, используя метод ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием [24], проведено исследование ВПС на основе той же системы ПУ—ПММА при ступенчатой полимеризации. Полиуретан полимеризовался при комнатной температуре, а ПММА при температуре 60°C. Изучено влияние концентрации катализатора и соотношения ПУ/ПММА на константу скорости реакции уретанообразования в ВПС при комнатной температуре. При исследовании кинетики образования ПУ-сетки в ВПС при соотношении компонентов ПУ/ПММА 34/66 мас.% для совместно протекающих реакций обнаружено, что скорость реакции уретанообразования с повышением температуры до 60°C увеличивается в 8 раз. Найден порядок реакции в широком диапазоне NCO-конверсий. Как считают авторы, уравнение

$$\frac{d[NCO]}{dt} = K[OcSn][NCO]^{1.5}$$

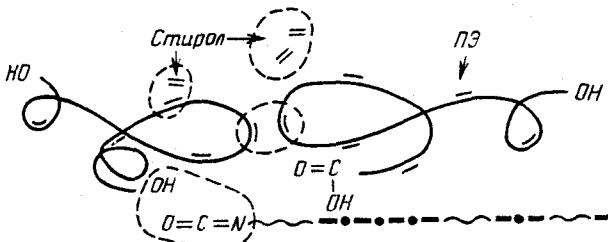
удовлетворительно описывает кинетику образования полиуретановой сетки в ВПС как при ступенчатом, так и при одновременном формировании обеих сеток.

Поиск новых путей синтеза взаимопроникающих полимерных сеток привел авторов [25] к простому, но оригинальному решению о проведении синтеза взаимопроникающих полимерных сеток по радикальному механизму *in situ*. Для получения ВПС были использованы мономеры бутилакрилат или метилметакрилат (ММА) и диаллилкарбонат-бис-фенол А (ДАКБА). Оригинальность способа синтеза заключается в выборе таких соединений, которые инициируют реакцию только в определенном режиме температур. Для бутилакрилата или метилметакрилата выбран АИБН,

который работает при температуре выше 50°C, а для бис-фенола А — *трет*-бутилперокси-3,5,5-триметилгексаноат (ТБПТМГ), который инициирует реакцию при температуре выше 95°C. Полимеризационную смесь MMA и ДАКБА в соотношении 50/50 мас.%, содержащую инициаторы АИБН и ТБПТМГ, изучали ИК-спектроскопически с фурье-преобразованием. Конверсию реакции вычисляли по изменению полосы поглощения, характерной для связи C=C в области 1639 см⁻¹, характерной для MMA, с плечом при 1649 см⁻¹, которое соответствует аллилмономеру. При температуре 50°C интенсивность пика 1639 см⁻¹ уменьшается и достигает базовой линии, которая соответствует более чем 95%-ному превращению C=C в метилметакрилате в течение 2 ч. При повышении температуры плечо неожиданно преобразуется в изолированный пик, интенсивность которого не изменяется до тех пор, пока температура реакционной среды не достигает 95°C. После достижения данной температуры интенсивность пика уменьшается, указывая на полимеризацию второго компонента. После введения спивающего агента можно также получить полную ВПС.

Изучено влияние радикалов метакрилата на ДАКБА при полимеризации метилметакрилата при температуре 50°C. УФ-Анализ не обнаружил присутствие ароматических звеньев ДАКБА в полимерной цепи ПММА. Проведены также исследования природы и концентрации образующихся радикалов в процессе образования ВПС методом ЭПР [25]. Данные исследования совпадают с результатами ИК-спектроскопии. Следовательно, авторами четко показано, что по одному механизму (радикальному), используя разные инициаторы, можно получать полу-ВПС или ВПС. Интересно было бы иметь информацию о фазовом состоянии данной ВПС.

Экспериментально и теоретически авторы [26] исследовали кинетические закономерности образующихся ВПС на основе полиуретана и непредельного полиэфира (ПЭ). Получена ПУ-составляющая на основе дизоцианата, полиола и диола, содержащая жесткие и гибкие сегменты; ПЭ-составляющая получена на основе насыщенного полиэфира со стиролом в качестве спивающего агента по связи C=C в полиэфире. Между двумя фазами ПУ и ПЭ возможна прививка через реакцию NCO-групп с концевыми OH- или COOH-группами ПЭ-молекул. Такие системы можно отнести к привитым ВПС, которые схематически представлены ниже:



Исследования проводили на дифференциальному сканирующем калориметре ДСК-2С в изотермическом и адиабатическом режиме. Кинетические закономерности были изучены для ВПС, получаемых в результате РИФ-процесса (реакционное инжекционное формование) и обычного литья. Кинетические измерения образования ВПС методом ДСК в изотермических условиях показали, что вследствие различных механизмов реакции (полиприсоединение и радикальная полимеризация) уретанообразование всегда начинается после смешения компонентов и проходит в условиях, при которых ПЭ-фаза еще не реагирует или только частично реагирует, и образование ПУ происходит в растворе компонентов ПЭ-сетки, в то время как образование ПЭ-фазы часто проходит в условиях, где ПУ полностью или частично сформировался, т.е. радикальная полимеризация полиэфира полностью или частично проходит в заполимеризованной ПУ-фазе. Однако вопрос о фазовом разделении в данной работе не рассматривается.

На рис. 1 показано, что с увеличением содержания ПУ в ВПС от 25/75 до 75/25 мас.% пик реакции ПЭ сдвигается вправо, что характеризует увеличение индук-

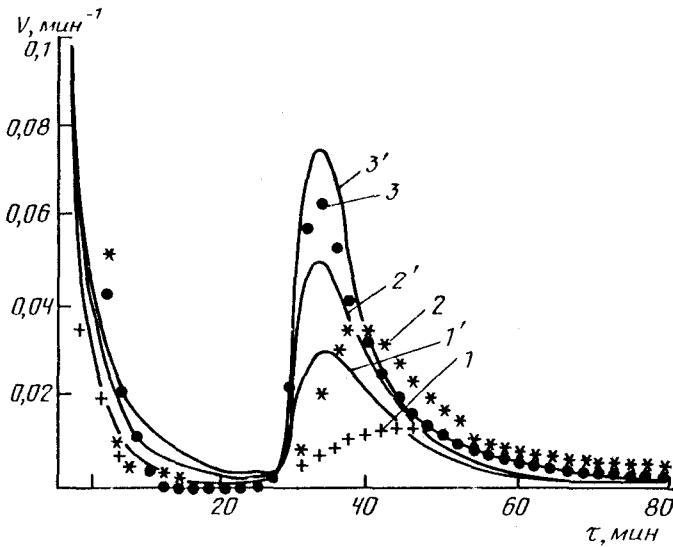


Рис. 1. Зависимость скорости реакции (V) от времени (t) при разном соотношении ПУ/ПЭ в составе ВПС при $T = 80^{\circ}\text{C}$, полученных экспериментально (1—3) и рассчитанных теоретически (1'—3'): 1 — 75/25, 2 — 50/50, 3 — 25/75 мас.% [26]

ционного периода при образовании ПЭ-сетки, а расширение пика указывает на увеличение продолжительности реакции. Это означает, что диффузия ПЭ-реагентов с увеличением содержания ПУ-сетки затруднена.

Изучение образования ВПС в адиабатических условиях, моделирующих РИМ-процесс, показало, что реакция происходит в последовательном порядке и зависимость степени превращения компонентов от времени имеет S-образный вид, характерный для радикальной полимеризации при соотношении компонентов ПУ/ПЭ 50/50 мас.%. С увеличением доли ПУ-компоненты в ВПС до 75/25 мас.% характер кривой меняется, так как в суммарной реакции доминирует реакция уретанообразования.

Авторы [26], используя модели, основанные на аддитивном вкладе исходных сополимеризующих в ВПС, провели теоретический расчет модельной реакции для исследуемых ВПС в изотермическом и адиабатическом режиме.

Для расчета модельной реакции было использовано уравнение Аррениуса и сделан ряд допущений, не учитывающих взаимного влияния и взаимодействия двух образующихся полимерных сетчатых структур в системе.

Кинетические параметры ПУ-реакции вычислены на основании повышения температуры реакционной системы в адиабатических условиях с использованием уравнения:

$$\ln \frac{dT_u}{dt} = \ln \left[\frac{\Delta H_u A_u}{P_u C_{pu}} \right] + \frac{E_u}{RT_u} + n \ln \left[\frac{T_{ad} - T_u}{T_{ad} - T_{uo}} \right]$$

Переменные dT_u/dt , $1/T_u$, $[(T_{ad} - T_u)/\Delta T_{ad}]$ могут быть вычислены из зависимости температуры от времени при адиабатической полимеризации. Используя метод многолинейной регрессии вычислены порядок реакции n , энергия активации E_u , коэффициент скорости реакции A_u .

Кинетические параметры радикальной полимеризации полиэфира были вычислены

методом Ли [27] по уравнению:

$$(2fI_0A_p) \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) = \frac{K_d \exp[-K_d(t_m - t_z)]}{1 - \exp[-K_d(t_m - t_z)]}$$

где f — эффективность инициатора; I — концентрация инициатора; K_d — константа скорости разложения; t — индукционный период.

Авторы приходят к выводу, что теоретические расчеты для реакций чистых ПУ и ПЭ хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом ДСК в изотермических условиях. Для ВПС состава ПУ/ПЭ 25/75 мас.% наблюдаются незначительные отклонения теоретического расчета от эксперимента, а увеличение содержания ПУ-сетки в системе до 50/50 мас.% увеличивает отклонения, которые становятся значительными при соотношении ПУ/ПЭ 75/25 мас.%. Авторы это относят за счет того, что в теоретических расчетах не учитываются взаимодействия компонентов. Отклонения от эксперимента наблюдаются особенно для ПЭ-полимеризации, вероятно, это связано с эффектом диффузии в области высоких конверсий. Математическое описание модельной реакции для РИМ-процесса в адиабатических условиях хорошо согласуется с экспериментальными результатами, что объясняется быстрой скоростью протекания реакции в адиабатическом режиме.

III. КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ВПС С УЧЕТОМ ВЗАЙМОСВЯЗАННОСТИ ПРОЦЕССОВ И ВЛИЯНИЯ НА МИКРОФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

В работе [28] на примере полу-ВПС впервые проведено изучение взаимного влияния кинетики образования сополимера полистирол–дивинилбензола в присутствии полибутилметакрилата (ПБМА) и микрофазового разделения в формирующей ВПС. На рис. 2 представлены анаморфозы кинетических кривых процесса сополимеризации стирола с дивинилбензолом в полу-ВПС при разном соотношении ПБМА. Отсутствие

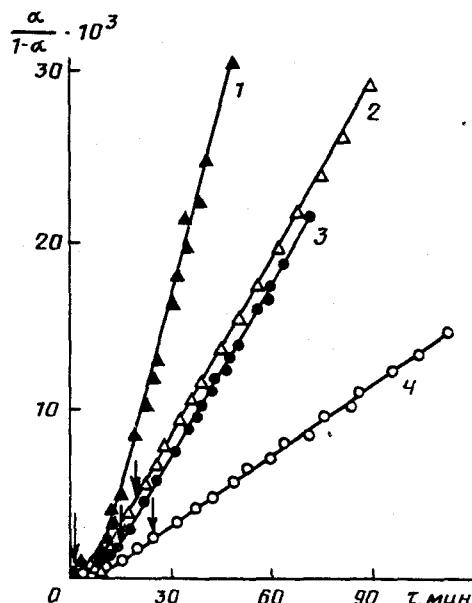


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых процессов сополимеризации стирола с дивинилбензолом в полу-ВПС; стрелками обозначено начало фазового разделения: 1 — 40, 2 — 15 мас.% ПБМА при $T = 90^\circ\text{C}$; 3 — 30, 4 — 15 мас.% ПБМА при $T = 80^\circ\text{C}$ [28]

**Физико-химические характеристики ПУ-сетки и полу-ВПС,
содержащих 15% ПБМА на 100% ПУ [30]**

№ образца	Состав	$T_o, ^\circ\text{C}$	$c_{\text{кт}}, \text{мас. \%}$	$K_p \cdot 10^4, \text{кг/моль}\cdot\text{с}$	$\tau_{\text{МФР}}, \text{мин}$	$\alpha_{\text{МФР}}$
1	ПУ	60	0,005	3,46	—	—
2	ПУ	60	0,010	7,63	—	—
3	ПУ	40	0,010	1,90	—	—
4	полу-ВПС	60	0,005	1,30	100	0,13
5	полу-ВПС	60	0,010	2,62	43	0,23
6	полу-ВПС	60	0,050	8,10	28	0,39
7	полу-ВПС	80	0,010	7,05	30	0,56
8	полу-ВПС	40	0,010	0,73	290	0,48

Обозначения: T_o — температура отверждения; $c_{\text{кт}}$ — концентрация катализатора; K_p — константа скорости реакции; $\tau_{\text{МФР}}$ — время начала МФР; $\alpha_{\text{МФР}}$ — степень превращения в момент начала МФР.

излома на кинетических кривых в точке фазового разделения авторы объясняют тем, что в формирующемся полу-ВПС процесс микрофазового разделения протекает по спинодальному механизму, где, как известно [29], не наблюдается видимых объемных эффектов и при этом микрофазовое разделение (МФР) не оказывается на скорости реакции. Установлено, что с увеличением содержания ПБМА в смеси существенно снижается время начала МФР, а повышение температуры на 30°C снижает время начала МФР, при этом степень конверсии сополимера увеличивается. Также показано, что фазовое разделение начинается при небольших степенях превращения стирола 0,1—8,0%. Авторы делают вывод о том, что существует тесная связь между кинетикой реакции, степенью конверсии и микрофазовым разделением в системе, причем кинетика формирования ВПС оказывает существенное влияние на процессы микрофазового разделения, определяя начало МФР.

Установлению взаимосвязи кинетики отверждения полу-ВПС и МФР в процессе формирования полимерной двухфазной системы посвящена работа [30], в которой изучали образование полиуретана в присутствии 15% ПБМА. Анализ полученных результатов, представленных в табл. 1, показывает, что начало МФР находится в прямой зависимости от константы скорости реакции уретанообразования. Изменение скорости реакции путем варьирования концентрации катализатора приводит к изменению степени конверсии от 23 до 39%, при которой начинается фазовое разделение, а варьирование скорости реакции путем изменения температуры (40 — 80°C) приводит к большему разбросу степени конверсии от 23 до 56%. Анаморфозы кинетических кривых, представленные на рис. 3, характеризуются наличием двух участков, что свидетельствует об изменении скорости реакции в системе после достижения определенной глубины превращения. При сопоставлении опытов 1 и 4, 2 и 5, 3 и 8 наблюдается уменьшение скорости реакции уретанообразования в 3 раза в присутствии ПБМА, но качественно характер анаморфоз кинетических кривых остался прежним. Степень конверсии, при которой начинается МФР, не совпадает со значениями степени конверсии, при которых наблюдается излом на анаморфозах (кроме опыта 8). Полученные данные не показывают изменения кинетики реакции при начале МФР или вблизи соответствующей ему конверсии, что свидетельствует о протекании процесса микрофазового разделения в формирующемся полу-ВПС по спинодальному механизму [31]. Следовательно, полученные данные совпадают с результатами работы [28], однозначно подтверждая, что МФР существенно зависит от кинетики реакции, несмотря на тип реакции (радикальная полимеризация или полиприсоединение), а изменение кинетики формирования двухфазной системы оказывает влияние на ее вязкоупругие свойства.

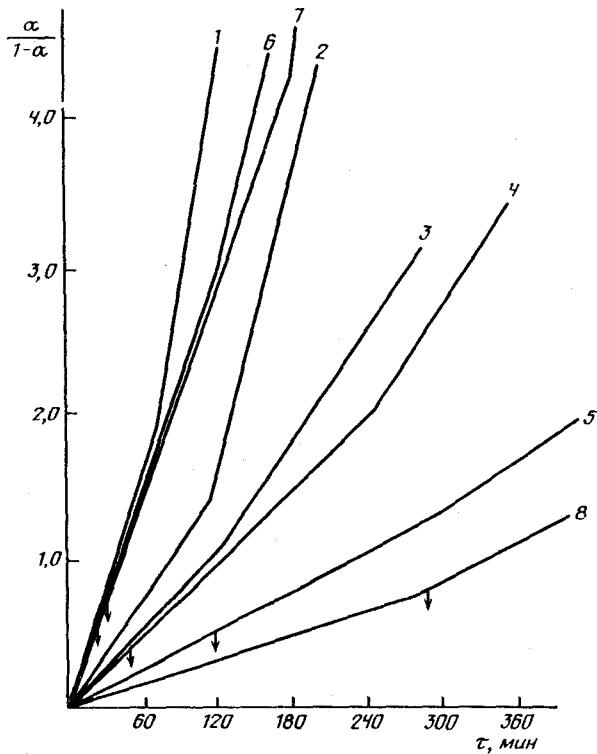


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых ПУ-сетки (1—3) при полу-ВПС на основе ПУ и ПБМА (4—8), обозначения указаны в табл. 1 [30]

Используя метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в ИК-области впервые, изучена кинетика образования ВПС при одновременном отверждении на основе полиуретана и полиуретанакрилата в ВПС при разном соотношении ПУ/ОУА. Анаморфозы кинетических кривых образования полиуретана были линейными вплоть до глубины превращения 50%, что указывает на то, что реакция уретанообразования подчиняется уравнению II порядка. Угол наклона кривых на начальных участках (рис. 4) существенно зависит от количества олигоуретанакрилата (ОУА) в реакционной смеси. При дифференцировании этих кривых получены зависимости $|\partial\alpha/\partial t|$ от состава, характеризующие влияние соотношения компонентов в реакционной смеси на скорость протекания реакции уретанообразования (рис. 5). Из рис. 5 видно, что малые добавки ОУА играют роль ингибитора этой реакции. При сравнимых количествах компонентов в смеси ОУА в начале резко ускоряется процесс образования полиуретана, но по истечении 45—60 мин скорость образования ПУ в присутствии ПУА снижается до значений, более низких, чем в индивидуальном ПУ.

Спектроскопические исследования показывают, что наблюдаемый эффект не связан с химическим взаимодействием между разнородными сетками, так как спектры отверженных ВПС различных составов можно получить наложением спектров индивидуальных сеток. В то же время некоторые отклонения от аддитивности, наблюдавшиеся в области валентных колебаний групп C=O и NH, свидетельствуют о перераспределении сетки физических связей с изменением состава ВПС.

В ВПС со сравнимыми количествами компонентов процесс микрофазового разделения начинается обычно до начала гелеобразования в индивидуальных сетках, протекает достаточно быстро и характеризуется высокой степенью завершенности. В ОУА, как при малом, так и при большом содержании в смеси гелеобразование на-

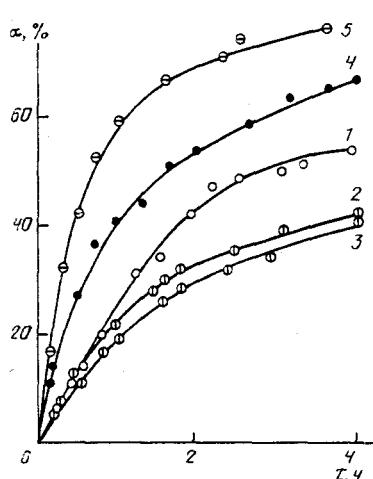


Рис. 4. Кинетические кривые отверждения чистого ПУ (1) и ПУ в системе ВПС: 2 — 1, 3 — 5, 4 — 50, 5 — 70 мас.% ПУА [32]

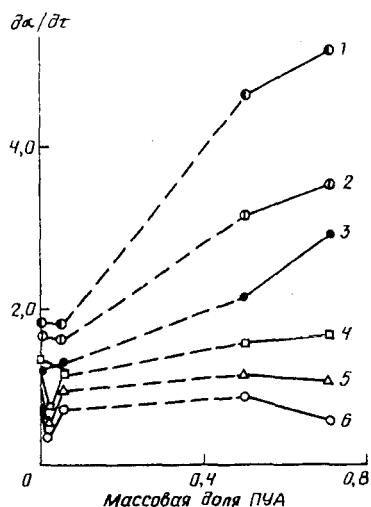


Рис. 5. Концентрационная зависимость для ВПС; время отверждения 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 45, 5 — 60, 6 — 90 мин [32]

чинается в течение первых 5—6 мин реакции. В результате выделяющаяся в процессе микрофазового разделения (МФР) быстро растущая сетка ПУА вытесняет реагирующие компоненты первой сетки (ПУ), усиливая их самоассоциацию и повышая концентрацию реагентов в микрообластях, что приводит к ускорению реакции образования полиуретана. Кроме того, выделившийся в виде отдельной фазы ПУА может играть роль наполнителя, оказывающего ориентирующее влияние на адсорбирующиеся на его поверхности компоненты первой сетки, что также может ускорять процесс его образования. Замедление реакции полиприсоединения на более поздних стадиях формирования ВПС этого состава объясняется, по-видимому, тем, что по мере исчерпания реагирующих компонентов в микрообластях ПУ процесс будет контролироваться скоростью диффузии компонентов через межфазную границу.

При малых содержаниях одного из компонентов в ВПС процесс микрофазового разделения протекает гораздо медленнее. В течение исследуемого времени ОУА не успевает выделиться в виде отдельной фазы, а ослабление связи между уретановыми группами и появление свободных групп C=O (плечо 1740 см⁻¹) указывают на существенное перераспределение межмолекулярных взаимодействий с введением небольших добавок олигоуретанакрилата.

Эти исследования показывают, что при формировании ВПС один и тот же компонент ОУА в зависимости от его доли в реакционной смеси может ускорять или замедлять образование ПУ-сетки. В основе этого явления, как мы полагаем, лежит зависимость скорости и степени завершенности процесса микрофазового разделения от состава реакционной смеси. Однако в работах [28, 30] показано, что степень микрофазового разделения является функцией скорости реакции. В работе [30] начало МФР определяли в ходе реакции методом точек помутнения на фотокалориметрическом приборе ФПС-3. Как показывают экспериментальные данные (см. табл. 1), с увеличением константы скорости образования ПУ-сетки время начала МФР синхронно уменьшается, что однозначно подтверждает зависимость МФР от кинетики реакций, в то время как на анаморфозах кинетических кривых образования полиуретана в точке начала МФР (на рис. 3 обозначено стрелкой) не наблюдается изломов кинетических кривых, которые указывали бы на изменение скорости реакции процесса уретанообразования в момент начала МФР.

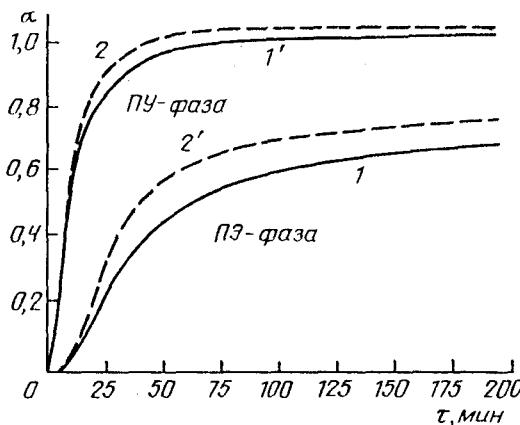


Рис. 6. Зависимость конверсии (α) от времени для ПУ/ПЭ для одновременных ВПС при $T = 60^\circ\text{C}$; 1 — 50/50, 2 — 30/70 мас.% (для ПУ); 1' — 50/50, 2' — 30/70 мас.% (для ПЭ) [33]

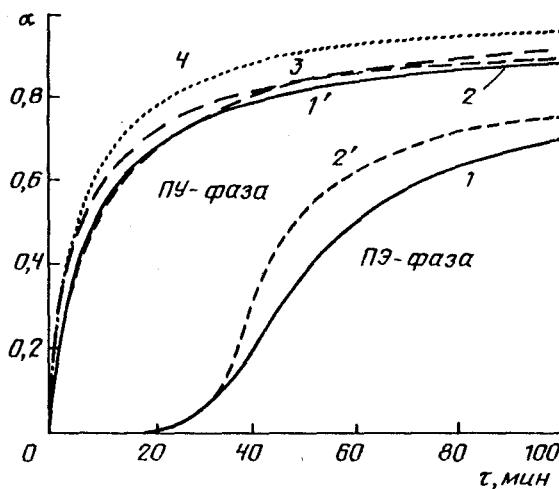


Рис. 7. Зависимость конверсии от времени для ПУ/ПЭ для последовательных ВПС при $T = 60^\circ\text{C}$; 1—4 для ПУ; 1', 2' для ПЭ; 1 — ПУ/ПЭ 50/50; 2 — 30/70; 3 — 30/70; 4 — 50/50 мас.% NCO/OH в стехиометрическом соотношении (1, 2) [33]

В последних работах [33—36] проведены исследования взаимного влияния кинетики образования двух разнородных взаимопроникающих сеток.

Взаимопроникающие сетки на основе сетчатого полиуретана и ненасыщенного полиэфира со стиролом в мольном соотношении 1:2 изучены методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием [33] для одновременных и последовательных реакций при температуре 60°C . Стирол служил сшивателем для полиэфирных цепей по связи C=C. На рис. 6 представлены типичные зависимости конверсии от времени для двух фаз ПУ и ПЭ для одновременных ВПС с инициатором для радикальной полимеризации при низких температурах при соотношениях компонентов ПУ/ПЭ 50/50 и 30/70 мас.%. Аналогичные кинетические кривые представлены на рис. 7 для ступенчатой полимеризации ВПС с высокотемпературным инициатором.

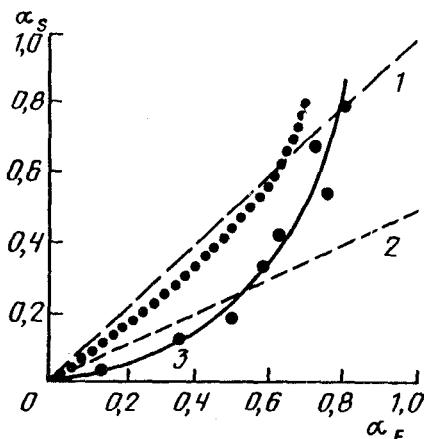


Рис. 8. Зависимость конверсии стирола от конверсии С-С-связи для реакции ПУ—ПЭ в ВПС при $T = 60^\circ\text{C}$, теоретически рассчитанная для сополимеризации в азеотропных условиях (1) при чередующейся сополимеризации (2) и экспериментально полученные для состава 30/70 мас.% [33]

Использование последнего при температуре 60°C приводит к уменьшению скорости реакции ПЭ-компоненты с образованием последовательных ВПС. Интересно отметить, что как для последовательных, так и для одновременных ВПС обе реакции ускоряются при увеличении содержания ПЭ-компоненты с 50 до 70 мас.%. Авторы этот эффект связывают для реакции ПЭ-фазы с увеличением концентрации двойных связей, а для ПУ-фазы с тем, что скорость расхода NCO-групп увеличивается с увеличением ПЭ-составляющей, так как NCO-группы реагируют с OH-группами полиола в ПУ-фазе и с концевыми OH-группами ненасыщенного ПЭ. Следовательно, конверсия в ПУ-фазе увеличивается пропорционально концентрации ПЭ в ВПС, что указывает на химическое взаимодействие между разнородными сетчатыми структурами ПУ и ПЭ и данную систему можно отнести к привитым ВПС.

Полимеризация ПУ в составе ВПС происходит в растворе исходных компонентов полиэфира, которые еще не реагируют или частично прореагировали. С другой стороны, полимеризация ПЭ часто происходит при условиях, когда ПУ-сетка частично или полностью образовалась, т.е. образование ПЭ-сетки происходит в присутствии отверженной второй сетки, которая, как полагают авторы [33], находится в твердом состоянии. Таким образом, при создании ВПС существует «эффект растворителя» при образовании ПУ-сетки и «эффект твердого тела» при образовании ПЭ-сетки, которые могут влиять на механизм протекающих реакций.

В рамках формальной кинетики авторами получено уравнение суммарной скорости реакций по трем возможным вариантам: стирол—стирол, стирол—ПЭ, ПЭ—ПЭ. Скорость реакции мономера стирола, превращение связи С=С в ненасыщенном ПЭ и скорость всех двойных связей могут быть выражены как:

$$\begin{aligned} -dc_S/dt &= k_{SS} \cdot c_S \cdot c_S + k_{ES} c_S \cdot c_E, \\ -dc_E/dt &= k_{SE} c_S \cdot c_E + k_{EE} \cdot c_E \cdot c_E, \\ -dc/dt &= -(dc_S/dt + dc_E/dt) = k_{SS} \cdot c_S \cdot c_S + k_{ES} c_S \cdot c_E + k_{SE} c_S \cdot c_E + k_{EE} \cdot c_E \cdot c_E, \end{aligned}$$

где S — обозначения для стирола, E — для С=С-связей в ненасыщенном ПЭ, S' и E' — радикалы в стироле и ПЭ, с — концентрация, k — константы скорости. Скорости реакций могут быть определены экспериментально из ИК-спектров.

Так как структура сетки в ПЭ-фазе зависит от механизма сополимеризации, информация относительно зависимости конверсии ПЭ в ПЭ-фазе представляется очень важной. На рис. 8 представлены такие зависимости. Если допустить, что вклад скорости реакций ПЭ—ПЭ в суммарную незначительный, то скорость реакции мономера стирола относительно скорости реакции С=С-связи в ПЭ при сополимеризации можно выразить как:

$$\frac{dc_S}{dc_E} = 1 + r_S \frac{c_S}{c_E}, \quad r_S = k_{SS}/k_{SE}.$$

если сополимеризация происходит в азеотропных условиях, т.е.

$$c_E/c_S = 1 - r_S$$

тогда

$$\frac{dc_S}{dc_E} = \frac{c_S}{c_E} \quad (\text{кривая 1})$$

и альтернативная сополимеризация

$$\frac{dc_S}{dc_E} = 1 \quad (\text{кривая 2})$$

Экспериментальные данные для ВПС показывают (рис. 8, кривая 3), что в ПУ-сетке реакция ПЭ-ПЭ более благоприятна при низких конверсиях, чем реакция стирол-ПЭ и стирол-стирол, вероятно, это связано с тем, что ПУ-фаза может усиливать межмолекулярные реакции молекул ПЭ. При высоких же конверсиях реакция стирол-стирол более благоприятна, чем реакция по связи C=C в полиэфире.

Авторы [33] приходят к выводу, что кинетика реакции уретанообразования в массе отличается от реакции в растворе. Однако при получении ВПС существует влияние «эффекта растворителя» при образовании ПУ-сетки и «эффекта твердого тела» при образовании ПЭ-сетки, которые изменяют механизмы обеих реакций. Однако при образовании ПУ в присутствии ПЭ-составляющей авторы не учитывают «эффект растворителя» при объяснении увеличения скорости уретанообразования с увеличением содержания ПЭ-составляющей в ВПС.

В работе [34] на примере трех ненасыщенных полиэфиров и ПУ были получены полные привитые, полуправитые и непривитые ВПС. Методами ДСК, электронной микроскопии и динамической механической спектроскопии изучены кинетика образования ВПС, а также реологические и морфологические свойства полученных ВПС. Полиуретановая компонента была получена на основе дифенилметандизоцианата (МДИ) и поликаапролактонтриола. Составляющая ПЭ получена на основе ненасыщенного полиэфира со стиролом. Ненасыщенный ПЭ синтезировали из малеинового ангидрида и пропиленгликоля, причем промышленный неблокированный ПЭ содержал концевые OH- и COOH-группы, синтезированный ПЭ содержал только COOH-группы и третий тип ненасыщенного ПЭ был блокирован фенилизоцианатом.

Следовательно, на основе промышленного ПЭ получены полностью привитые ВПС, так как возможно взаимодействие концевых OH- и COOH-групп с NCO-группами дизоцианатов, на основе синтезированного ПЭ были получены полуправитые ВПС за счет реакции COOH- и NCO-групп, а с блокированным ПЭ были получены непривитые ВПС.

Проведенные исследования таких сложных систем показали, что для полных привитых ВПС характерна лучшая фазовая совместимость в отличие от привитых и непривитых ВПС, которая проявляется на температурных зависимостях в виде одного широкого пика в области от 60 до 120°C. Полупривитые ВПС имеют три отличающихся пика при температурах: 38, 74 и 120°C, а непривитые показывают высокий и широкий пик при 50°C и плечо при 99°C. При этом с увеличением химического взаимодействия между фазами увеличивается модуль сдвига G' . Таким образом, авторы приходят к выводу, что взаимодействие между двумя фазами играет важную роль в уменьшении распространения фазового разделения между ПУ- и ПЭ-сетками, а также влияет на кинетику формирования самой ВПС.

Взаимосвязь кинетики образования двух разнородных пространственных структур в составе ВПС изучена также на примере полиуретана-полиэфирокрилата [35]. Скорость отверждения задавалась соотношением аддукта триметилолпропана с толуилендиизоцианатом и олигогликоля, а скорость отверждения ПЭА — концентрацией инициатора АИБН (0,01% — серия I; 0,5% — серия II; 3,0% — серия III). Кинетику формирования ВПС исследовали методом НПВО. На рис. 9 и 10 приведены кине-

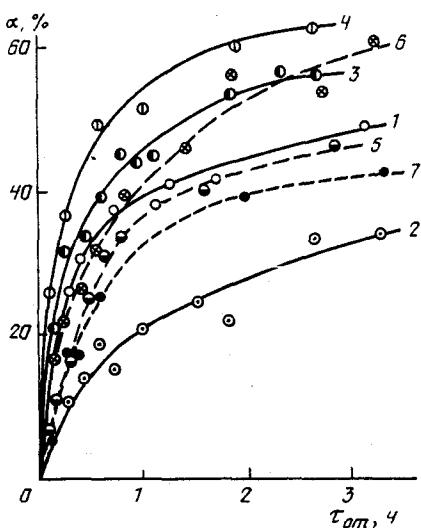


Рис. 9

Рис. 9. Кинетические кривые отверждения чистого ПУ (1) и ПУ в составе ВПС 0,3 (5), 0,5 (2), 2 (3, 6, 7) и 20 мас.% (4) ПЭА; кривые 1—4 относятся к серии I, кривые 5, 6 — к серии II, кривая 7 — к серии III [35]; $\tau_{\text{от}}$ — время отверждения

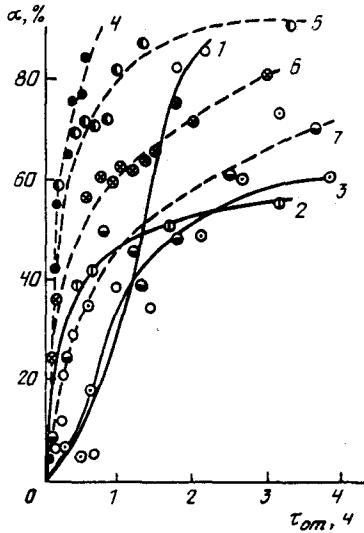


Рис. 10

Рис. 10. Кинетические кривые отверждения чистого ПЭА (1, 4) и ПЭА в составе ВПС с 10 (5), 30 (2, 6) и 50 мас.% (3, 7) ПУ; кривые 1—3 относятся к серии I; кривые 4—7 — к серии II [35]

тические кривые отверждения ПУ- и ПЭА-сеток раздельно и в смеси. Судя по наклону этих кривых, скорости сшивания разнородных сеток в ВПС, получаемых одностадийным методом, не являются независимыми величинами. Специально проведенные эксперименты показали, что взаимное влияние не связано с химическим взаимодействием между сетками. Из зависимостей $d\alpha/dt$ от состава ВПС при различном содержании инициатора и фиксированных промежутках времени, прошедших от начала реакций, авторы определяли скорость отверждения ($d\alpha/dt$) ПУ или ПЭА в каждой точке кривой. Показано, что скорость реакции уретанообразования в ВПС, особенно на начальных стадиях, зависит от концентрации олигоэфиракрилата и от скорости его отверждения. В области малых добавок ПЭА-сетка замедляет процесс сшивания ПУ. Наиболее эффективно олигоэфиракрилат ингибитирует сшивание в образцах серии I, где он отверждается с меньшей скоростью, чем индивидуальный ПУ. В серии II отверждающийся с большей скоростью олигоэфиракрилат менее эффективно ингибирует процесс сшивания сетки-матрицы. В серии III замедление реакции уретанообразования наблюдается в более широком диапазоне составов.

В области средних составов олигоэфиракрилат уже на начальных стадиях реакции ускоряет сшивание ПУ и эффект зависит от скорости отверждения ОЭА. Скорость образования ПЭА в составе ВПС в свою очередь определяется как концентрацией инициатора, так и содержанием ПУ. В ВПС серии I отверждающийся с большей скоростью ПУ инициирует сшивание ОЭА в исследуемом диапазоне составов. В то же время в серии II, где скорость отверждения ниже его значения, чем у ОЭА, он выступает в роли ингибитора этого процесса.

По мере отверждения реакционной смеси химический состав и система межмолекулярных взаимодействий непрерывно меняется, при определенной степени конверсии возникает термодинамическая несовместимость растущих сеток. С началом микрофазового разделения влияние ПЭВ-сетки на процесс отверждения ПУ должно ослабевать. Действительно, скорость отверждения аддукта в ВПС по мере развития

реакции приближается к скорости отверждения чистого ПУ. Со временем в выделившейся ПУ-фазе возникают микрообласти типа «жестких блоков», о чем свидетельствует появление в спектре полос самоассоциированных уретановых групп при $1710-1720 \text{ см}^{-1}$.

На основании полученных результатов авторы приходят к выводу, что для одновременных ВПС скорости отверждения разнородных сеток связаны между собой через процесс микрофазового разделения. В ВПС с малыми добавками 2-й сетки время начала микрофазового разделения резко возрастает, отверженные ВПС этого состава характеризуются небольшой степенью сегрегации компонентов и диффузными фазовыми границами.

Вызывает интерес исследование кинетики образования одновременных ВПС на основе ПУ и полистирола (ПС) методом ИК-спектроскопии [36]. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора, инициатора и сшивающего агента для полистирола, соотношения ПУ/ПС на скорость реакций образования ПУ и ПС. Кинетические результаты, полученные спектроскопически, согласуются с данными, полученными химическим титрованием, для реакции уретанообразования. Показано, что с увеличением соотношения ПУ/ПС увеличивается скорость образования ПУ и уменьшается скорость образования ПС. Варьирование концентрации катализатора (OcSn) влияет на скорость образования ПУ, но не влияет на скорость образования ПС при совместных реакциях, аналогично ведет себя и инициатор радикальной полимеризации.

Авторами обнаружено, что скорость реакции уретанообразования и скорость радикальной полимеризации стирола для чистых систем выше, чем в составе ВПС. Результаты, полученные для полимеризации стирола вызывают удивление, так как концентрация катализатора и инициатора в исследуемой системе ПУ–ПС подобраны так, что скорость образования ПУ намного выше скорости образования ПС. Следовательно, полистирол в ВПС образуется в то время, когда степень превращения ПУ достигает 40–60% превращения в зависимости от условий образования ВПС и вязкость среды высока. Как известно, скорость обрыва радикальной полимеризации резко уменьшается при увеличении вязкости среды и соответственно скорость образования полистирола в ВПС после автоускорения должна быть выше по сравнению со скоростью чистого ПС, чего не наблюдается в данном исследовании.

Также надо отметить, что авторы статьи [36] не пытаются объяснить влияния катализатора или инициатора при их варьировании на образование ПС или ПУ. Однако работами [35, 37] показано, что эти два процесса настолько взаимосвязаны, что изменение скорости уретанообразования отражается на скорости образования полистирола в ВПС.

Более детальное изучение кинетики формирования ВПС и полу-ВПС подтвердило тесную связь ее с микрофазовым разделением [37]. Показано, что скорость образования двух пространственных структур по разным механизмам (полиприсоединение и радикальная полимеризация) в ВПС и образование сетчатого полимера и линейного в полу-ВПС взаимосвязаны: изменение скорости образования одной из сеток существенно сказывается на скорости отверждения второй сетки или линейного полимера, кроме того, при этом происходит наложение двух процессов: физического процесса микрофазового разделения на химические процессы образования ВПС.

Объектами служили полу-ВПС и ВПС. Полу-ВПС получали методом формирования сетчатого полиуретана на основе полиоксипропиленгликоля ММ 2000 и аддукта (продукт взаимодействия триметилолпропана с толуилендиизоцианатом в соотношении 3:1) в присутствии бутилметакрилата (БМА) с предварительно растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации — динитрилом азоизомасляной кислоты. Концентрация катализатора для реакции уретанообразования во всех опытах постоянна и равна $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Изучение кинетики образования полиуретана и полибутилметакрилата индивидуально и в составе полу-ВПС проводили при температуре 60°C на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. Параллельно для тех же систем и в тех же кинетических условиях определяли начало МФР в ходе реакции

Таблица 2

Состав и параметры микрофазового разделения полу-ВПС на основе ПУ и ПБМА [37]

ПУ/ПБМА, мас.%	$I \cdot 10^2$, моль/л	$K \cdot 10^3$, % с ⁻¹	$\tau_{\text{МФР}}$, мин	$\alpha_{\text{МФР}}$	
				ПУ	ПБМА
75/25	0,74	0,7	70	0,57	0,034
75/25	0,48	0,83	65	0,50	0,040
75/25	2,96	2,66	55	0,38	0,062
75/25	5,40	3,89	45	0,36	0,080
75/25	10,80	6,60	35	0,21	0,091
65/35	5,40	2,20	65	0,37	0,110
85/15	5,40	5,50	60	0,45	0,28

Обозначения: I — концентрация инициатора; K — константа скорости полимеризации ПБМА до автоскорения.

Таблица 3

Состав полу-ВПС на основе ПУ и ПБМА и их структурные параметры [39]

№ образца	ПУ/ПБМА	$I \cdot 10^2$, моль/л	Способ синтеза ВПС	l_s , Å	E^2 , (Å) ²
1	75/25	0,74	одновременный	68	38
2	75/25	5,4	»	70	27
3	75/25	10,8	»	75	60
4	85/15	5,4	»	65	37
5	65/35	5,4	»	81	61
6	75/25	5,4	I стадия — фотополимеризация, II стадия — термополимеризация	66	21
7	75/25	5,4	I стадия — термополимеризация при 25°C, II стадия — фотополимеризация	72	65

Обозначения: l_s — параметр гетерогенности; E^2 — толщина переходного слоя.

методом точек помутнения на фотокалориметрическом приборе ФПС-3. Состав полученных полу-ВПС и время начала МФР представлены в табл. 2. Исходя из представлений об аддитивном вкладе теплот образование каждого компонента полу-ВПС в суммарное тепловыделение при реакции, определяли площадь тепловыделения, соответствующую образованию ПБМА в полу-ВПС, и степень превращения ПБМА в полу-ВПС. Площадь под кривой тепловыделения, соответствующую уретанообразованию, рассчитывали из степени превращения, полученной независимым методом (обратное титрование NCO-групп) [38]. Полученные таким образом кинетические кривые образования ПУ и ПБМА в полу-ВПС при соотношении 75/25 мас.% с разной концентрацией инициатора (рис. 11) показывают, что при совместно протекающих реакциях с увеличением концентрации инициатора и скорости образования ПБМА скорость образования ПУ уменьшается по сравнению со скоростью индивидуальной ПУ-сетки. Очевидно, замедление реакции образования ПУ-сетки в формирующейся полу-ВПС можно связать с повышением вязкости реакционной системы ПБМА. Скорость ПУ тем ниже, чем выше скорость образования ПБМА (рис. 11). Полимеризация ПБМА происходит в матрице, представляющей собой смесь образованного на данный момент времени ПУ с компонентами, из которых он синтезируется, т.е. реакция полимеризации происходит как бы в «разбавленной» системе, вследствие чего начальная скорость полимеризации ПБМА уменьшается по сравнению с чистым.

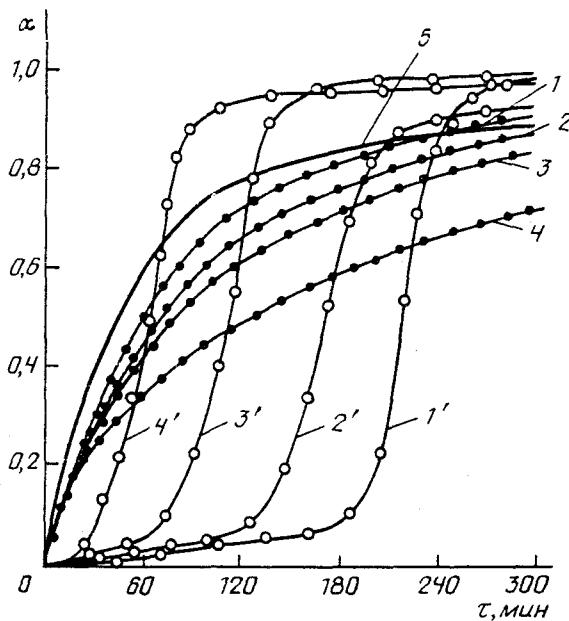


Рис. 11. Кинетика образования ПУ (1—4) и ПБМА (1'—4') в полу-ВПС состава ПУ/ПБМА = 75/25 с различной концентрацией инициатора $I \cdot 10^2$, моль/л; 1 — 0,74; 2 — 1,48; 3 — 2,96; 4 — 10,8; 5 — ПУ [37]

Однако в дальнейшем скорость реакции полимеризации ПБМА в полу-ВПС становится выше, чем для чистого ПБМА, что отчетливо видно из зависимости приведенной скорости образования исходного ПБМА и в составе ВПС (рис. 12). Этот рост скорости может быть связан только с общим ростом вязкости реакционной системы [17]. В процессе образования полу-ВПС вязкость настолько возрастает, что приводит к резкому уменьшению константы обрыва (K_o) по сравнению с константой роста (K_p) и соответственно к росту соотношения K_p/K_o и скорости роста цепей V_p согласно уравнению (1) [17].

На рис. 13 представлены кинетические кривые полиуретана и полибутилметакрилата с разным соотношением в смеси при постоянных концентрациях инициатора и катализатора. Рассчитанные приведенные скорости (W_{np}) для ПБМА в смеси показывают, что скорость образования ПБМА увеличивается в ряду $65/35 < 75/25 < 85/15$ по сравнению с исходной, что связано с увеличением вязкости системы. Причем в опыте с соотношением 85/15 вязкость выше, чем в опыте с соотношением 65/35 мас.%, а следовательно, уменьшается K_o и увеличиваются K_p и V_p . При этом скорость образования полиуретана, как видно из рис. 13, в смеси по сравнению с исходной уменьшается в ряду $85/15 > 75/25 > 65/35$ [37].

Если исходить из уже сформулированного представления и взаимосвязи между кинетикой формирования ВПС и процессами микрофазового разделения, то, очевидно, существует достаточно четкая связь между кинетическими характеристиками формирования ВПС и структурными. Такая связь была установлена на примере полу-взаимопроникающих сеток на основе спирального ПУ и ПБМА, формирующегося в матрице ПУ-сетки путем радикальной полимеризации мономера [39].

В табл. 3 представлены некоторые данные об условиях формирования сеток и их структурные характеристики, определенные на основании данных о малоугловом рентгеновском рассеянии [40]. Реакция формирования ПУ в данной системе начинается раньше, а заканчивается позже реакции полимеризации бутилметакрилата. Как

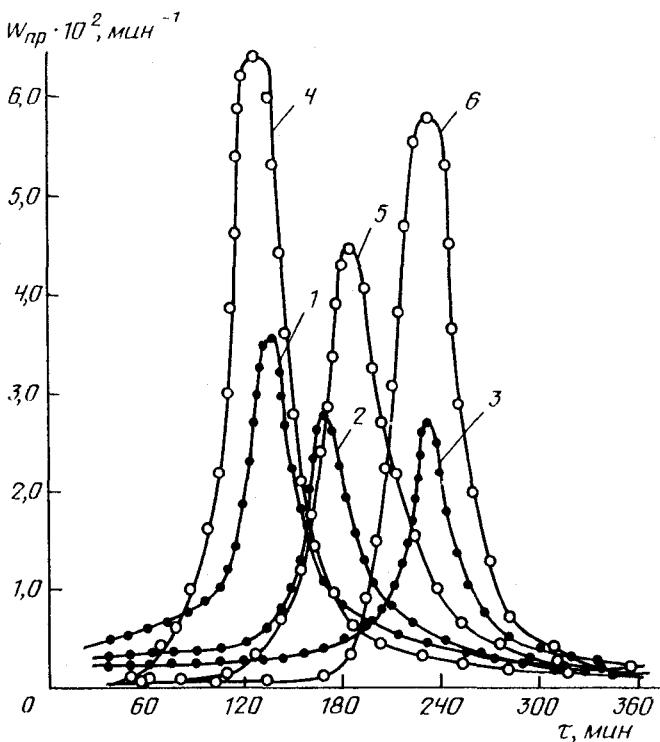


Рис. 12. Зависимость приведенной скорости (W_{np}) полимеризации БМА от времени при различной концентрации инициатора $I \cdot 10^2$, моль/л чистого (1—3) и в полу-ВПС со-става 75/25 (4—6); 1, 4 — 2,96; 2, 5 — 1,48; 3, 6 — 0,74 моль/л [37]

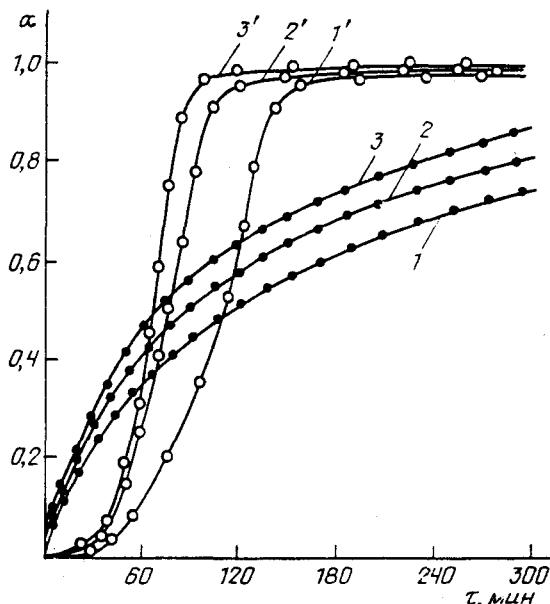


Рис. 13. Кинетика образования ПУ (1—3) и ПБМА (1'—3') в полу-ВПС при $I = 5,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л и различном соотношении компонентов: 1, 1' — 65/35; 2, 2' — 75/25; 3, 3' — 85/15 мас.% [37]

видно из данных табл. 3, с ростом концентрации инициатора и, таким образом, с ростом общей скорости реакции наблюдается возрастание величины расстояния гетерогенности l_s и протяженности переходного слоя. Эти данные можно интерпретировать следующим образом. Рост скорости образования ПБМА ведет к более быстрому наступлению термодинамической несовместимости компонентов рассматриваемой взаимопроникающей сетки (мы здесь пренебрегли различиями в молекулярных массах полибутилметакрилата, связанных с различиями в скоростях инициирования). При этом происходит быстрый рост вязкости реакционной системы. Эти факторы на фоне одновременного формирования полиуретановой сетки вызывают замедление процесса микрофазового разделения вследствие как роста вязкости, так и фиксации возникающих микрообластей фазового разделения при формировании сетки полиуретана. В результате этого «закаляются» большие размеры областей неоднородности и большая протяженность переходного слоя.

Действительно известно [41], что при спинодальном разделении граница раздела между микрофазовыми областями на начальных стадиях является диффузной, а различия в составе этих областей и граница становятся более резкими. Этому, судя по экспериментальным данным по структуре ВПС, отвечают найденные структурные параметры. Чем раньше фиксируется структура ВПС вследствие торможения процесса микрофазового разделения, тем больше будут расстояния микрогетерогенности и толщина переходного слоя. Действительно, при одной и той же скорости инициирования, но при разном соотношении ПУ/ПБМА: 85/15 и 65/35 мас.% там, где содержание полибутилметакрилата выше, разделение идет, очевидно, медленнее и переходной слой протяженнее, а расстояние гетерогенности — больше. Нами было также обнаружено различие в структурных характеристиках последовательных ВПС на основе тех же составляющих в условиях полимеризации бутилметакрилата в матрице заранее сформированной ПУ-сетки.

Таким образом, можно утверждать, что существует взаимосвязь между структурой отверженной ВПС и кинетикой образования составляющих сеток, определяющей возможности протекания процесса микрофазового разделения. Однако поскольку кроме рассмотренных нами факторов на микрофазовое разделение влияют и другие (в том числе неучитываемое здесь нами изменение термодинамической совместимости в зависимости от состава и степени конверсии), более детальная трактовка приведенных данных не кажется целесообразной.

В работе [42] методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием изучена кинетика образования полиуретана и полистирола в составе полу-ВПС, а также влияние различных кинетических условий образования полу-ВПС на фазовое разделение системы. Для получения полу-ВПС состава ПУ/ПС 30/70 мас.% смесь исходных компонентов выдерживали при комнатной температуре различное время τ (5, 15 мин, 2 ч), а затем повышали температуру до 70°C и полимеризовали до полного исчезновения двойных связей. На рис. 14 представлены кинетические кривые образования ПУ и ПС. Видно, что в случае 5 и 15 мин ПУ-сетка и ПС образуются одновременно, но с различной скоростью, в то время как при $\tau = 2$ ч образование ПС происходит в полностью заполимеризованной ПУ-сетке. Различные кинетические условия образования ПУ влияют на фазовое разделение системы, что отчетливо видно из зависимости пропускания ($T, \%$) от времени (рис. 15). Система теряет прозрачность при одновременном образовании ПУ и ПС ($\tau = 5$ мин), когда степень превращения ПС составляет около 2%. При получении полу-ВПС в последовательном режиме ($\tau = 2$ ч) система остается прозрачной, а при $\tau = 15$ мин наблюдается тенденция к уменьшению пропускания ($T, \%$) на более поздних стадиях формирования полу-ВПС.

Введение заполимеризованного ПС и ПУ в количестве 0,5—1% в первую минуту вызывает фазовое разделение реакционной системы. Авторами также показано, что при возрастании M_n полистирола фазовое разделение проявляется раньше и становится явно выраженным (рис. 16). Таким образом авторы приходят к выводу, что

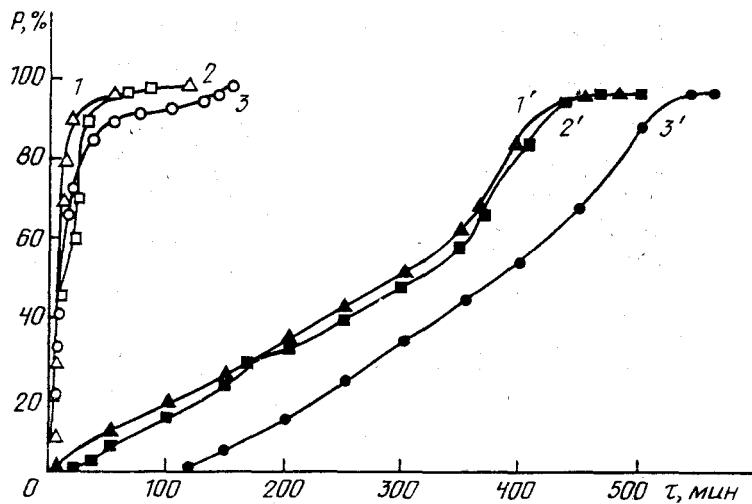


Рис. 14. Зависимость конверсии образования (P) полу-ВПС ПУ/ПС (30/70 мас.%) от времени при различных временах образования ПУ до начала реакции радикальной полимеризации стирола: 1, 1' — 5, 2, 2' — 15 мин, 3, 3' — 2 ч; 1, 2, 3 — ПУ; 1', 2', 3' — ПС [42]

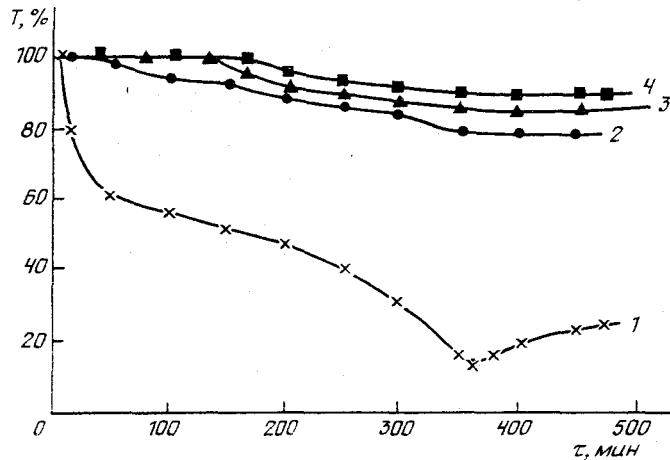


Рис. 15. Кривые пропускания (T) полу-ВПС ПУ/ПС (30/70 мас.%) при 70°C при различных временах образования ПУ до начала реакции радикальной полимеризации стирола: 1 — 5, 2 — 15 мин, 3 — 2, 4 — 6 ч [42]

если реакционная среда разделяется до начала гелеобразования ПУ, то образующиеся полу-ВПС — мутные, если разделение наступает после гелеобразования, то образуются прозрачные ВПС, т.е. используя определенные кинетические параметры, можно получить материалы с широким диапазоном свойств.

С целью дальнейшего изучения влияния кинетики формирования ВПС на микрофазовое разделение изучены ВПС на основе двух сеток — полиуретановой и редкосшитого бутилметакрилата с диметакрилатом триэтиленгликоля (ТГМ-3) [43]. Состав ВПС, концентрация сшивателя (ТГМ-3), инициатора, катализатора приведены в табл. 4. Кинетику ВПС изучали описанным выше калориметрическим методом. Кинетические кривые для исходного полиуретана и полибутилметакрилата и сополимера ТГМ-3 с разным содержанием сивающего агента представлены на рис. 17.

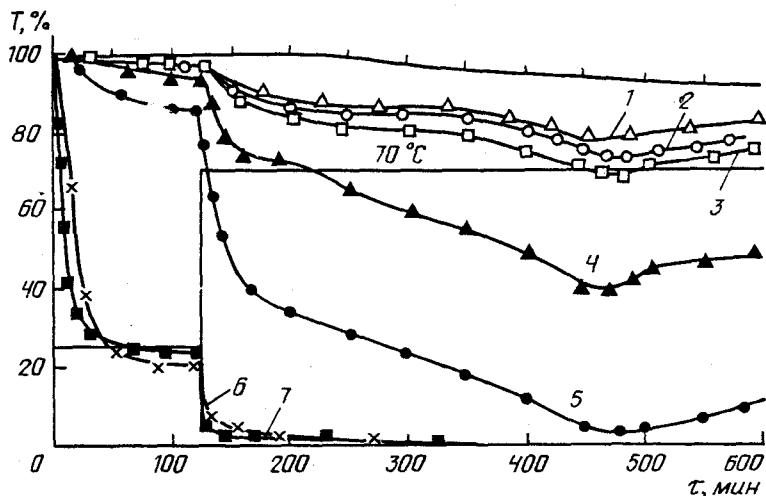


Рис. 16. Кривые пропускания (T) для полу-ВПС ПУ/ПС (30/70 мас.-%) при 70°C с 0,5% ПС различной M_n : 1 — 2000, 2 — 4900, 3 — 22000, 4 — 27000, 5 — 40300, 6 — 52000, 7 — 105000 [42]

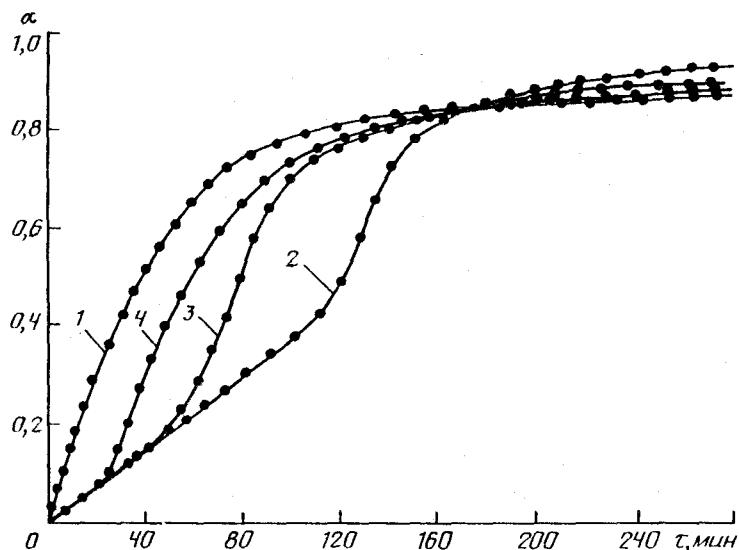


Рис. 17. Кинетика образования ПУ (1), ПБМА (2) и сополимеризации БМА с ТГМ-3; 2 — $2,96 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 — БМА+ТГМ-3, $I = 2,96 \cdot 10^{-2}$, $[ТГМ-3] = 0,031$ моль/л; 4 — БМА+ТГМ-3, $I = 2,96 \cdot 10^{-2}$, $[ТГМ-3] = 0,156$ моль/л [43]

Как видно из рис. 17, начальный участок на кинетических кривых радикальной полимеризации БМА и сополимера БМА с ТГМ-3 остается неизменным, следовательно, введение небольшого количества сшивающего агента (до 0,15 моль/л) не влияет на начальную скорость полимеризации БМА, но оказывается на степени конверсии (α_a), при которой начинается автоускорение. С увеличением концентрации ТГМ-3 происходит снижение степени конверсии (α_a), но после достижения определенной α_a увеличивается скорость образования сополимера с увеличением количества

Таблица 4

Физико-химические параметры ВПС на основе полиуретана и полибутилметакрилата [43]

ПУ/ПБМА, мас.%	$I \cdot 10^2$, моль/л	[ТГМ]*, моль/л	$\tau_{\text{МФР}}$, мин	$\alpha_{\text{МФР}}$	
				ПУ	ПБМА
75/25	2,96	0,031	60	0,51	0,045
75/25	2,96	0,156	56	0,47	0,050
75/25	5,40	0,031	57	0,44	0,200
65/35	2,96	0,031	60	0,47	0,030
65/35	2,96	0,156	56	0,42	0,050
65/35	5,40	0,031	38	0,28	0,070
50/50	2,96	0,156	70	0,37	0,040

* ТГМ — концентрация сшивающего агента.

сшивающего агента. Это обычно объясняется падением скорости реакции обрыва цепи при незначительном изменении скорости инициирования и роста цепи. По описанной выше методике были получены кинетические кривые ПУ и ПБМА для одновременных ВПС состава 75/25 и 65/35 мас.% (рис. 18) при разной концентрации инициатора и сшивающего агента (табл. 4). Экспериментальные данные показывают [43], что скорость образования сополимера БМА с ТГМ-3 в ВПС на начальной стадии уменьшается за счет разбавления компонентами ПУ-сетки, но затем увеличивается по сравнению с исходным, при этом конверсия начала автоускорения (α_a) уменьшается. Обнаружено, что с увеличением концентрации инициатора (рис. 18, кривые 2, 3) изменяется скорость полимеризации сополимера в ВПС после начала автоускорения и наблюдается незначительное снижение конверсии начала автоускорения, скорость уретанообразования при этом также незначительно уменьшается (кривые 1—3). Изменение скорости образования редкосшитого ПБМА в ВПС за счет варьирования концентрации инициатора и сшивателя проявляется более выраженно на кинетических кривых образования ПУ в ВПС при соотношении компонентов 65/35 мас.% (рис. 19).

Рассчитанные приведенные скорости ($W_{\text{пр}}$) для ПБМА в смеси при разном соотношении компонентов показывают, что скорость образования ПБМА увеличивается в ряду $50/50 < 65/35 < 75/25$ мас.%. При этом зависимость максимальной приведенной скорости от соотношения ПУ/ПБМА носит линейный характер (рис. 20) и коррелирует с данными, полученными для полу-ВПС. Объяснения аналогичны: с увеличением вязкости системы уменьшается константа обрыва, при этом увеличивается константа роста цепи, а соответственно и скорость образования сополимера согласно уравнению (1), приведенному выше. Скорость образования полиуретана уменьшается в ряду $75/25 > 65/35 > 50/50$ мас.%.

Анализируя данные, полученные для кинетики образования ПУ и ПБМА для одновременных полу-ВПС и ВПС, приходим к выводу, что введение сшивающего агента для второй полимерной сетки приводит к ускорению образования второй сетки, что непосредственно отражается на кинетике образования первой сетки, причем это более выраженно проявляется с увеличением второй сетки. Закономерность кинетики образования двух сеток при изменении соотношения компонентов ПУ/ПБМА как для ВПС, так и для полу-ВПС сохраняется.

Рассмотрим влияние микрофазового разделения в полу-ВПС и ВПС на кинетику реакций в данных системах. Параллельно для тех же систем и в тех же кинетических условиях определяли начало МФР в ходе реакции методом точек помутнения на фотокалориметрическом приборе ФПС-3 [37, 43]. В табл. 2 и 4 представлены данные, характеризующие микрофазовое разделение, протекающее в ходе реакции образования полу-ВПС и ВПС. Анализ приведенных данных показывает, что время до

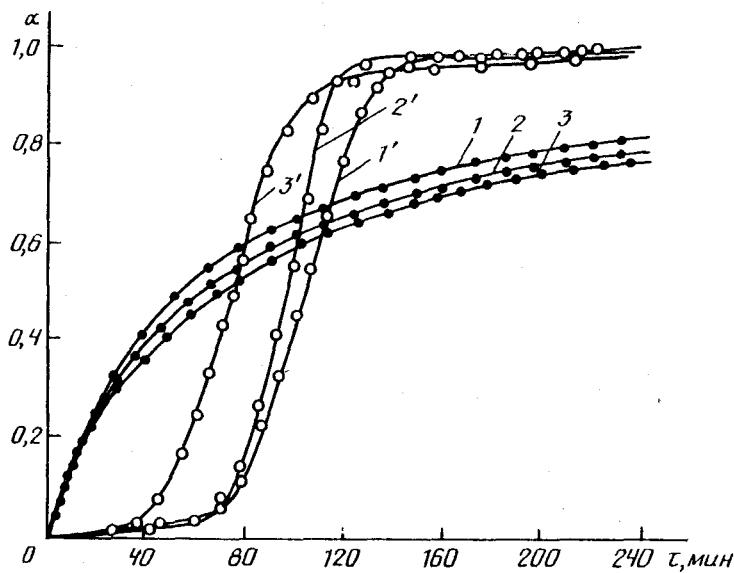


Рис. 18. Кинетика образования ПУ ($1-3$) и щитого ПБМА ($1'-3'$) в ВПС при соотношении ПУ/ПБМА 75/25 мас.% с различной концентрацией ТГМ-3 и инициатора: $1, 1'$ — $I = 2,96 \cdot 10^{-2}$ [ТГМ-3] = 0,031 моль/л; $2, 2'$ — $I = 2,96 \cdot 10^{-2}$, [ТГМ-3] = 0,156 моль/л; $3, 3'$ — $I = 5,4 \cdot 10^{-2}$ [ТГМ-3] = 0,031 моль/л [43]

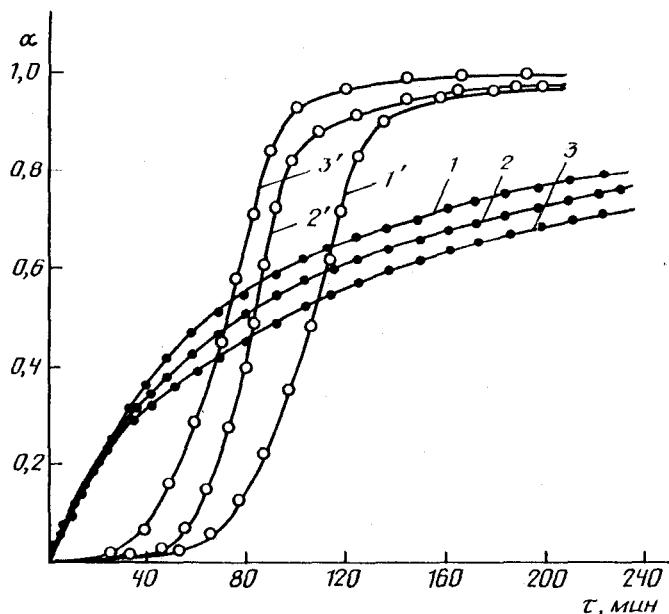


Рис. 19. Кинетика образования ПУ ($1-3$) и щитого ПБМА ($1'-3'$) в ВПС при соотношении ПУ/ПБМА 65/35 мас.% с различной концентрацией ТГМ-3 и инициатора; $1, 1'$ — $I = 2,96 \cdot 10^{-2}$, [ТГМ-3] = 0,031 моль/л; $2, 2'$ — $I = 2,96 \cdot 10^{-2}$, [ТГМ-3] = 0,156 моль/л; $3, 3'$ — $I = 5,4 \cdot 10^{-2}$, [ТГМ-3] = 0,031 моль/л [43]

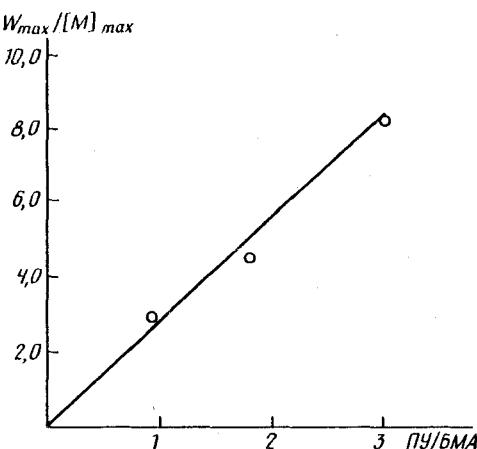


Рис. 20. Зависимость максимальной приведенной скорости полимеризации БМА с ТГМ-3 в составе ВПС от соотношения компонентов [43]

начала МФР практически линейно уменьшается с ростом концентрации инициатора полимеризации ПБМА в полу-ВПС. Расчет скорости реакции ПБМА на начальном участке (до начала автоускорения) показывает, что существует также линейная зависимость между этой величиной и временем начала МФР. Из табл. 2 следует, что при постоянном начальном составе системы с ростом скорости полимеризации конверсия ПУ в момент фазового разделения падает, а конверсия ПБМА возрастает. Исходя из начального состава системы и степеней конверсии, оценена массовая доля компонентов при фазовом разделении для разных скоростей полимеризации [37]. Как видно, доля ПУ при этом падает, а доля ПБМА растет, что связано с рассмотренным влиянием концентрации инициатора на соотношение скоростей реакции. Известно, что совместимость определяется не только соотношением компонентов, но и соотношением молекулярных масс. Очевидно, определяющую роль в возникновении несовместимости играет количество образовавшегося в момент фазового разделения полимера, а не молекулярная масса. Отметим, что массовая доля ПУ в полу-ВПС в момент фазового разделения существенно больше его доли в исходной системе (порядка 0,9), что также позволяет считать определяющим фактором в МФР накопление ПБМА. Чем больше скорость реакции полимеризации ПБМА, тем выше степень превращения ПБМА в точке фазового разделения, тем меньше доля ПУ, при которой начинается разделение, а время до начала МФР в системе уменьшается.

Начало МФР зависит также от соотношения компонентов ПУ и ПБМА в полу-ВПС. При соотношении компонентов 85/15 мас.% степень конверсии до начала МФР действительно для обоих компонентов выше, чем при соотношении 75/25 мас.%, а при соотношении 65/35 и 75/25 мас.% — близкая. Вместе с тем массовая доля ПУ, при которой начинается МФР, оказалась наименьшей для соотношения 65/35 и наибольшей для 85/15 мас.%. Следует учитывать, что скорость МФР в высоковязкой среде явно ниже скоростей реакций и поэтому может отставать по времени от той конверсии, при которой это произошло, если бы протекало в равновесных условиях, не осложненных ранее продолжающейся реакцией.

Изучение влияния микрофазового разделения на кинетику формирования ВПС показало, что при постоянном составе компонентов с увеличением скорости образования ПБМА конверсия ПУ в момент фазового разделения падает, а конверсия ПБМА возрастает, причем более выражено проявляется влияние концентрации инициатора по сравнению с концентрацией сшивающего агента. Такая закономерность прослеживается для двух составов компонентов 75/25 и 65/35 мас.%. Время до начала МФР в системе резко уменьшается только в случае соотношения компонентов 65/35 мас.% при увеличении концентрации инициатора до $5,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В случае изменения соотношения компонентов при постоянной концентрации инициатора и сшивающего агента время начала МФР увеличивается до 70 мин, при этом конверсия

ПУ уменьшается от 0,49 до 0,37, а конверсия ПБМА колеблется в пределах 0,04—0,05 [43].

Следовательно, рост скорости полимеризации, увеличивая конверсию ПБМА, снижает время до начала фазового разделения. Однако наиболее существенным выводом из анализа скоростей реакции и времени начала МФР является следующее. Как видно из кинетических данных, и до начала МФР, и после него характер кинетических кривых не меняется, т.е. МФР не отражается на скоростях продолжающихся реакций. Это означает, что в выделяющейся области МФР меняет состав, близкий к среднему составу системы, т.е. в каждой выделяющейся фазе соотношение прореагировавших и непрореагировавших компонентов приблизительно одинаково. Такая ситуация может иметь место только в случае микрофазового разделения, происходящего по спиро-дальному механизму и находящегося на начальной стадии. Очевидно, при этом химически «закаливается» [44] микронеоднородная система, возникшая в результате образования сетки, и это после определенной конверсии препятствует дальнейшему фазовому разделению. В противном случае микрофазовое разделение прогрессировало бы и должны были бы наблюдаваться отклонения скорости реакций от тех, с которыми они протекают в первоначально разделяющейся системе, чего не наблюдается вплоть до высоких конверсий.

Таким образом, можно прийти к заключению, что одновременно протекающие химические процессы образования полимерных молекул, составляющих полу-ВПС и ВПС, и физические процессы микрофазового разделения происходят в неравновесных условиях.

Это позволяет следующим образом представить процесс формирования ВПС. При проведении синтеза ВПС исходная реакционная система представляет собой гомогенную смесь компонентов, способных в ходе химических реакций, протекающих по различным механизмам, образовывать две независимые пространственные сетки. По достижении определенной конверсии, как правило, до точки перехода золь — гель в системе возникает термодинамическая несовместимость растущих фрагментов составляющих сеток. Ее условием является достижение термодинамическим параметром взаимодействия χ_{23} критического значения, даваемого теорией. Начальные условия фазового разделения задаются условиями перехода значения параметра χ_{23} от отрицательных (область совместности) к положительным (область несовместимости) значениям или условиям, при которых χ_{23} при данном составе системы и данной температуре достигает нулевого значения. В большинстве случаев это происходит на начальных стадиях реакции в кинетической области. Однако фазовое разделение с самого начала происходит в неравновесных условиях, поскольку протекает одновременно с развивающейся химической реакцией, изменяющей параметр χ_{23} и, таким образом, условия фазового разделения. Скорость достижения параметра χ_{23} критического значения определяется скоростями двух независимо протекающих реакций, а процесс фазового разделения начинается до завершения гелеобразования в составляющих сетках.

В начальный период реакции (малые степени конверсии) начало фазового разделения определяется только скоростью реакции, т.е. скоростью образования полимера и роста его молекулярной массы. Однако сшивание отрезков растущих цепей в непрерывную сетку и быстрое нарастание вследствие гелеобразования вязкости системы оказывает тормозящее действие на фазовое разделение, которое, таким образом, становится возможным только в определенном интервале конверсий и временном интервале, который является функцией скорости составляющих реакций. При этом, поскольку в интервале времени Δt реакции сшивания продолжаются, фазовое разделение идет в неравновесных условиях, так как в реакционной системе с течением времени меняется состав фаз и их соотношение. Таким образом, реальная ситуация, возникающая при формировании ВПС, существенно отличается от теоретически рассмотренного Фришем и Биндером случая «химической закалки», при которой предполагается, что время отверждения намного меньше времени релаксации системы при фазовом разделении [44].

Оба процесса — химическая реакция и фазовое разделение — протекают одновременно. Это определяет характер тех структур, которые развиваются и преобразуются на разных стадиях реакции и фазового разделения. Сформировавшаяся в результате реакции структура, характеризующаяся периодичностью и упорядоченностью, типична для структур, возникающих при фазовом разделении, протекающем по механизму спинодального распада [45]. Кинетика фазового разделения приблизительно описывается на начальных стадиях линейной теорией Кана-Хиларда, несмотря на то что при этом происходят непрерывные изменения степени конверсии, т.е. дрейф системы по фазовой диаграмме, означающий непрерывное изменение параметра χ_{23} и состава разделяющих фаз. Таким образом, устанавливается еще одна принципиальная особенность формирования структуры, заключающаяся в непрерывной последовательности структур, отличающихся по составу не только на разных стадиях фазового разделения, в соответствии с теорией, но и вследствие химической реакции [46]. Таким образом структура, возникающая в ходе реакции, является результатом неравновесного фазового перехода типа жидкость—жидкость и конечный результат такого перехода определяется составом системы (соотношением сеток, скоростью реакций, глубиной неравновесного фазового разделения за отрезок времени Δt).

Из изложенного следует, что с термодинамической точки зрения ВПС являются неравновесными системами. Однако в них проявляются микрообласти фазового разделения, которые можно описывать как квазиравновесные. Действительно каждая из двух экспериментально обнаруживаемых фаз имеет температуру стеклования, отличную от температур стеклования композитов. Каждая данная фаза состоит из обоих композитов. Мы можем рассматривать такую фазу как область, в которой «заморожено» состояние молекулярного смешения компонентов (совместимость), отвечающее равновесным условиям, предшествующим данному состоянию всей системы. Следовательно, мы можем различать два вида термодинамических состояний в ВПС. В целом — это термодинамически неравновесная двухфазная система, состояние которой определяется условиями незавершенного микрофазового разделения. Однако каждая фаза находится в квазиравновесном состоянии. Структура ВПС является микрогетерогенной, а в составляющих фазах реализуется молекулярное смешение компонентов.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ приведенных данных показывает, что в настоящее время основным экспериментально доказанным фактом при формировании ВПС является влияние кинетики образования составляющих сеток в составе ВПС на кинетику микрофазового разделения, а также факт протекания МФР в неравновесных условиях химически меняющейся системы. Однако это положение сформулировано в качественном виде.

В литературе до сих пор отсутствуют попытки формального анализа кинетики реакций образования сетки с учетом действия факторов, влияющих на кинетику, рассмотренных выше.

Отсутствуют многие необходимые для понимания механизма процесса формирования ВПС данные. Так, при радикальной трехмерной полимеризации не установлена роль реакции передачи цепи на вторую сетку, формирующуюся не по радикальному механизму или уже сформированную (последовательное отверждение). Не изучена надлежалым образом кинетика формирования сетки в сформированной матрице (последовательные ВПС), что, строго говоря, должно было бы предшествовать изучению кинетики одновременно протекающих реакций.

Хотя установлена принципиальная роль МФР в кинетике и их взаимное влияние, основные возникающие здесь проблемы еще не изучены. К ним относится следующее. Несмотря на то что степень МФР в ВПС может быть количественно оценена [41], не проведены ее оценки на разных глубинах превращения систем, для которых изучена кинетика. Неясно, на какой стадии и при какой степени превращения замораживается МФР в зависимости от кинетических условий формирования сеток (скорость, состав, температура). Нет данных по кинетике МФР после его начала.

Неясно также, каким образом протекает реакция после МФР в различных по составу областях МФР и как осуществляется химическое взаимодействие между фазами. Мы не имеем сведений о влиянии составляющих сеток и МФР на конверсию в гель-точке. Соответственно, а последнее очень важно для оценки механических свойств, нам неизвестна густота составляющих сеток в условиях взаимного влияния на формирование ВПС кинетики реакций и кинетики МФР.

С точки зрения фазового состояния возможны три случая образования ВПС. Первый — если одна сетка образуется намного быстрее другой, то ее формирование протекает практически в жидкой фазе компонентов второй сетки, в результате чего возникает микрофазовая структура с достаточно высокой степенью сегрегации. Второй случай, когда реакции формирования обеих сеток характеризуются высокими скоростями и МФР не успевает произойти и система замораживает структуру, характерную для однофазного состояния. И третий наиболее распространенный случай — сопоставимые по времени скорости образования обеих сеток. Начинается МФР в ходе реакции и его продолжение тормозится по мере формирования сетчатой структуры. Из трех названных выше вариантов наиболее детально изучена кинетика образования, а также взаимосвязь с микрофазовым разделением в ВПС для третьего наиболее распространенного случая, оставляя первых два случая без должного внимания. Все это показывает, как мы далеки от настоящего понимания механизма формирования ВПС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim S.C., Klempner D., Frisch K.C. et al. // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 258.
2. Klein P.G., Ebdon J.R., Hourston D.J. // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1079.
3. Djomo H., Morin A., Damyanidu M., Meyer G.C. // Ibid. 1983. V. 24. № 1. P. 65.
4. Bi Xiping, Li Binyao, Zhang Donghua. // Chin. J. Appl. Chem. 1988. V. 5. № 5. P. 53.
5. Bi Xiping, Li Binyao, Zhang Donghua // Ibid. 1988. V. 5. № 6. P. 39.
6. Burford R.P., Chaplin R.P., May Y.W. // Rubber Con'88. Int. Rubber Conf. Sydney: Chatswood, 1988. P. 1.
7. Visscher K.B., Manners J., Allcock H.R. // Polym. mater. Sci. and Eng. 1991. V. 65. P. 3.
8. Knaub P., Camberlin Y., Cerard J.F. // Polymer. 1988. V. 29. № 8. P. 1365.
9. Hermant J., Damyanidu M., Meyer G.C. // Ibid. 1983. V. 24. № 11. P. 1419.
10. Chang M.C.O., Thomas D.A., Sperling L.H. // J. Polymer Sci. 1988. V. B26. № 8. P. 1627.
11. Ebdon J.R., Hourston D.J., Klein P.G. // Polymer. 1986. V. 27. № 11. P. 1807.
12. Cassidy E.F., Xiao H.X., Frisch K.C., Frisch H.L. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 1851.
13. Jordhamo G.M., Manson J.A., Sperling L.H. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 8. P. 517.
14. Fernandez A.M., Wignall G.D., Sperling L.H. // Multicomponent Polymer Materials. ACS ADV. in Chem. 1986. V. 211. P. 153.
15. Lipatov Yu.S. Advances in Interpenetrating Polymer Networks. / Eds K. Frisch, D. Klempner. Basel: Technomic Rubb. Co. Lancaster, 1990. V. 1. P. 262.
16. Lipatov Y.S. // Rev. Macromol. Chem. Phys. 1990. C 30. № 2. P. 209.
17. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 242 с.
18. Meyer G.C. // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1983. V. 4. P. 221.
19. Jehl D., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 7. P. 597.
20. Djomo H., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polymer. 1983. V. 24. № 11. P. 1415.
21. Hermant J., Meyer G.C. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 1. P. 85.
22. Nevisas V., Widmaier J.M., Meyer G.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. № 6. P. 1467.
23. Jin S.R., Meyer G.C. // Polymer. 1986. V. 27. № 4. P. 592.
24. Jin S.R., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polymer Communs. 1988. V. 29. № 2. P. 26.
25. Derrough S.N., Rouf C., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1991. V. 65. P. 1.
26. Hsu T.J., Lee L.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. № 5. P. 1157.
27. Lee L.J. // Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. P. 483.
28. Липатов Ю.С., Григорьева О.П. // Докл. АН УССР. 1983. Сер. Б. № 11. С. 43.

29. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Григорьева О.П. и др. // Там же. 1983. Сер. Б. № 6. С. 35.
30. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. 31А. № 3. С. 1493.
31. Lipatov Y.S. // J. Polymer Materials. 1987. V. 4. № 3. P. 173.
32. Сергеев Л.М., Семенович Г.М., Карабанова Л.В. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 5. С. 1134.
33. Yang Y.S., Lee L.J. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1490.
34. Chou Y.C., Lee L.J. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1991. V. 65. P. 57.
35. Семенович Г.М., Липатов Ю.С., Скиба С.И. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 2. С. 384.
36. Xue S.C., Zhang Z-P., Ving S-K. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1269.
37. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
38. Stagg H.E. // Analyst. 1946. V. 71. № 849. P. 557.
39. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Shilov V.V. // Polym. Networks Blends. 1991. V. 1. № 3. P. 129.
40. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Г. // Рентгенографические методы изучения полимеров. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.
41. Rao C.N.R., Rao K.J. Phase Transitions in Solids. Great Britain: Mc Graw-Hill, 1978. 330 p.
42. He X., Widmaier J.M., Meyer G.C. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1991. V. 65. P. 44.
43. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Polym. Communns. 1991. V. 32. № 8. P. 254.
44. Binder K., Frisch H.L. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2126.
45. Lipatov Yu.S. // Pure and Appl. Chem. 1985. V. 57. № 11. P. 1691.
46. Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 646.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН Украины, Киев

Дата поступления
4.03.1992 г.

THE PECULIARITIES OF CHEMICAL KINETICS OF FORMATION OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T.

The data on the reaction kinetics of the formation of interpenetrating polymer networks (IPN) are considered and analyzed. These systems are formed as a result of simultaneous or sequential crosslinking leading to the formation of two networks which do not interact chemically one with another. The kinetics of IPN formation differs from the cross-linking kinetics of constituent networks. The mutual influence of the reaction components on the kinetics of the formation of each network in IPN is established. These effects are dependent on the IPN composition individual rates of cross-linking and the sequence of the reactions.

The main feature of the IPN formation is the simultaneous proceeding in the reaction systems both of chemical reactions and physical process of microphase separation which is due to the arising thermodynamic incompatibility at early stages of the reaction.

The bibliography includes 46 references.