

**ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ФОРМИРУЮЩИХСЯ *IN SITU*
СМЕСЕЙ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛУ-ВПС В НАЧАЛЕ
ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ**

В.В. Мужев, В.Д. Мышак, О.В. Бабич, А.Е. Нестеров

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
г. Киев

Получены фазовые диаграммы при начале фазового разделения смесей линейных полимеров, формирующихся *in situ* в результате одновременно протекающих реакций радикальной полимеризации ММА и поликонденсации ПУ, разной химической природы, при разном соотношении компонентов в исходных смесях, смесей при постоянном соотношении компонентов в исходной смеси и разной концентрации инициатора полимеризации ММА, а также в начале гелеобразования в полу-ВПС. Представленные фазовые диаграммы позволяют определять как составы сформированных в начале фазового разделения смесей полимеров, так и соотношение компонентов в исходных смесях, из которых они получены, а также концентрацию сформированных полимеров и инициатора полимеризации ММА при формировании смеси с постоянным составом компонентов в исходных смесях и разной концентрацией инициатора.

Ключевые слова: смеси полимеров, индуцированное реакцией фазовое разделение, структура, свойства.

DOI: 10.26456/vtchem18

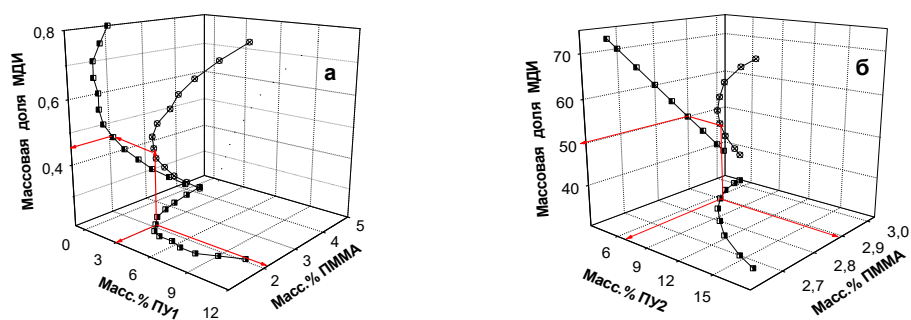
В последние годы все большее внимание уделяется исследованию процессов фазового разделения при получении *in situ* смесей линейных полимеров, полу- и полных взаимопроникающих сеток (ВПС) одновременного или последовательного отверждения [1–4], так как именно они определяют формирование морфологии, а следовательно, и физико-механические свойства конечных продуктов [5]. Особенностью таких систем является тот факт, что формирование их морфологии определяется соотношением двух одновременно протекающих процессов: скоростью химических реакций и фазового разделения, а также его механизмом. Поэтому основные исследования направлены на изучение механизмов фазового разделения в ходе реакций и формирование структуры и свойств материалов, получаемых в ходе этого процесса. В результате этих исследований главным образом при получении полу- и полных ВПС последовательного

отверждения, установлено, что фазовое разделение в таких системах в ходе одновременно протекающих реакций и фазового разделения в зависимости от состава исходных компонентов, соотношения скоростей реакций и фазового разделения может осуществляться по двум механизмам – нуклеации и роста, спиноподобного распада – или по смешанному механизму и во многих случаях может быть описано в рамках существующих теорий термически индуцированного фазового разделения смесей уже сформировавшихся линейных полимеров [4; 6]. В то же время в литературе приведено очень мало фазовых диаграмм таких систем. Главным образом они получены для полу-ВПС последовательного отверждения [4; 7; 8] и лишь в некоторых работах при получении *in situ* смесей линейных полимеров, причем для смесей, где лишь один компонент формируется в результате реакции синтеза [9 – 11]. Фактически, наличие таких диаграмм позволяет прогнозировать, при какой концентрации линейного полимера в процессе реакции какое время система будет оставаться либо в области метастабильного состояния, где фазовое разделение осуществляется только по механизму нуклеации и роста, либо в две стадии, т.е. сначала по механизму нуклеации и роста, а затем при входе в область неустойчивых состояний по механизму спиноподобного распада [5]. В случае последовательных полу-ВПС или получаемых *in situ* смесей двух линейных полимеров, где в процессе реакции непрерывно изменяется концентрация лишь одного полимера, результаты представляют в виде треугольных диаграмм, типичных для смесей двух полимеров в общем растворителе или смесей трех полимеров. В отличие от таких смесей, при получении одновременных ВПС или *in situ* смесей линейных полимеров в результате одновременно протекающих реакций синтеза мы имеем дело с четырьмя компонентами, состав которых непрерывно изменяется в ходе реакций. То есть изменяется соотношение не только формирующихся полимеров, но и одновременно с этим изменяется и состав компонентов исходной смеси. Поэтому, фазовые диаграммы в таких условиях лучше представлять в пространственной системе координат XYZ.

В настоящей работе такие фазовые диаграммы были построены для формирующихся *in situ* смесей двух линейных полимеров, которые полностью отражают фазовое состояние системы и позволяют в точках начала фазового разделения определять как составы сформированных полимеров, так и соотношение компонентов в исходных смесях, из которых они были получены. Для построения таких диаграмм были использованы полученные по изломам на зависимостях интенсивности светорассеяния от времени реакции (точки помутнения) в начале фазового разделения, а из кинетических кривых этих реакций – концентрации сформированных обоих компонентов в этих точках [4; 6; 12]. Такие данные получены для разных соотношений исходных

компонентов: смесей метилметакрилата (ММА) и форполимера – олигодиизоцианата (МДИ), полученного на основе олиготетраметиленгликоля (ОТМГ) – ($M_n \approx 1000$ г/моль), гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля в качестве удлинителя цепи (ПУ1), а также смесей ММА с МДИ, синтезированного на основе олигопропиленгликоля (ОПГ) – ($M_n \approx 1000$ г/моль), смеси 2,4-2,6-ТДИ (65:35) и бутандиола как удлинителя цепи (ПУ2). В обоих случаях мольное соотношение олигогликоль : диизоцианат 1:2, концентрация инициатора полимеризации ММА - 2,2-азо-бис-изобутиронитрила – 0,005 моль/л. Реакции проводили при 60⁰ С. Для обеих систем были построены пространственные диаграммы в координатах XYZ. Кроме того, для первой системы были исследованы смеси МДИ/ММА постоянного состава 75/25 по массе при разной концентрации инициатора полимеризации ММА [4].

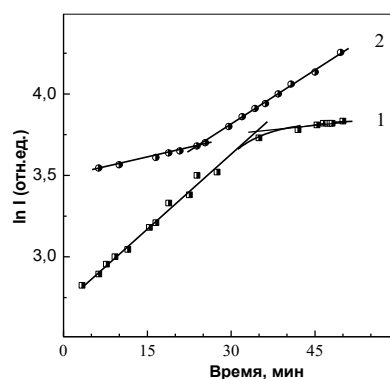
В принципе фазовое состояние для этих систем можно представить и в виде треугольных диаграмм, но определение из этих диаграмм соотношения компонентов практически связано с некоторыми затруднениями, так как заранее должны быть известны, по крайней мере, два параметра: концентрация одного из сформированных полимеров и одного компонента исходной смеси. Поэтому полученные



Р и с. 1. Фазовая диаграмма смеси ПММА/ПУ1 (а), ПММА/ПУ2 (б). Концентрация инициатора полимеризации ММА – 0.005 моль/л

результаты мы представили в виде пространственных кривых и их проекций на плоскости XY, ZY (или ZX) (рис. 1а и 1б), что позволяет непосредственно определять составы формирующихся смесей ПУ с ПММА (в плоскости XY), а в плоскости ZY (или ZX) – составы исходных смесей, из которых они формируются. Такое представление результатов удобно не только для интерпретации происходящих в таких системах особенностей фазового разделения в смесях в процессе их формирования, но и определения изменения соотношения всех компонентов смеси в процессе синтеза. Так, для обеих систем на

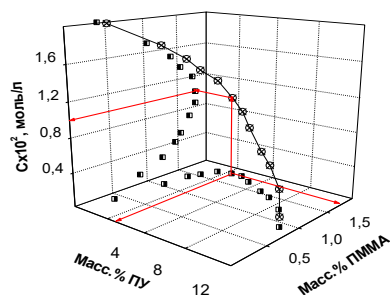
зависимости степени конверсии от состава исходных компонентов наблюдаются минимумы при концентрации МДИ \approx 45-50 масс.% в исходных смесях (рис.1 а, б). Точки минимумов можно рассматривать как «критические», при которых в процессе реакции системы достигают спинодали. Следовательно, при этом составе исходных компонентов с дальнейшим протеканием реакций фазовое разделение будет происходить по механизму спиноподального распада [5]. С другими составами исходных компонентов фазовое разделение будет осуществляться в две стадии. Сначала система, пересекая бинадаль, будет входить в область метастабильных состояний, где фазовое разделение будет осуществляться в две стадии: первая происходит по механизму нуклеации и роста, а с дальнейшим протеканием реакций в область неустойчивых состояний фазовое разделение будет осуществляться по механизму спиноподального распада. Как было показано нами в работах [4; 6], фазовое разделение по механизму спиноподального распада действительно осуществлялось при близких соотношениях МДИ/ММА в исходных смесях [4, 6]. При некритических составах фазовое разделение осуществлялось по двум механизмам – в начале по механизму нуклеации и роста, а с дальнейшим протеканием реакций – по механизму спиноподального распада (рис. 2). При «критических» составах наблюдалась и максимальная скорость фазового разделения и формирование взаимосвязанных периодических структур [4; 12]. Как и следовало ожидать, при некритических составах скорость фазового разделения на первых стадиях меньше, чем на вторых, поскольку скорость спиноподального распада существенно выше процесса нуклеации и роста [13].



Р и с. 2. Зависимость $\ln I$ от времени реакции ПММА/ПУ1. Исходный состав смеси МДИ/ММА 50/50 (1) и 75/25 (2) по массе. Концентрация инициатора полимеризации ММА - 0.005 моль/л

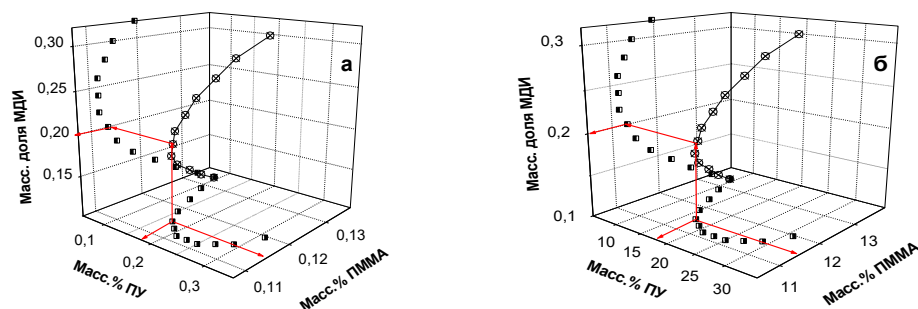
В отличие от *in situ* смесей линейных полимеров из смесей переменного состава исходных компонентов, но при постоянной концентрации инициатора полимеризации ММА, была построена пространственная диаграмма и для смеси постоянного исходного состава МДИ/ММА-75/25 (рис. 3). На рис. 3 видно, что и для смеси

ПММА с ПУ на основе ОТМГ минимум на фазовой диаграмме в случае формирования смесей ПММА с ПУ из исходных смесей разного состава (рис.1 а, б). В данном случае фазовое разделение также начинается при очень малых концентрациях формирующегося ПММА, причем его концентрация мало изменяется с уменьшением концентрации инициатора, в то время как концентрация ПУ существенно возрастает.



Р и с. 3. Фазовая диаграмма смеси ПММА/ПУ1. Исходный состав смеси МДИ/ММА 75/25 по массе, при разных концентрациях инициатора полимеризации ММА

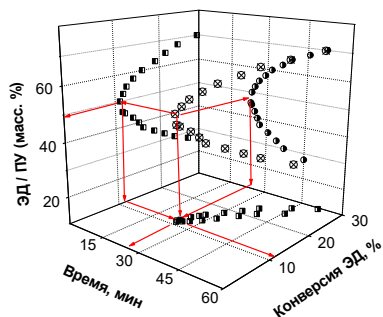
При увеличении концентрации инициатора система движется в сторону минимума фазовой диаграммы и при концентрации последнего $\approx 0,01$ моль/л достигает «критического» состава. Однако в этом случае фазовое разделение должно осуществляться в две стадии. Отметим, что две стадии фазового разделения осуществлялись и при формировании *in situ* полу-ВПС на основе линейного ПММА и сшитого ПУ, синтезированного при малых концентрациях последнего (10-30 масс. %) и разном количестве олигомерного азоинициатора [14–16]. Для полу-ВПС, полученных при разных составах исходных компонентов и разной концентрации олигомерного азоинициатора, также были построены пространственные фазовые диаграммы (рис. 4 а, б) [16].



Р и с. 4. Фазовая диаграмма полу-ВПС на основе ПММА/ПУ в начале гелеобразования: а – данные светорассеяния б – данные вязкости

Определяемый параметр – начало гелеобразования, которое определяли как по светорассеянию – выполаживание графика зависимости $\ln I=f(t)$, так и по вязкости – экстраполяцией зависимости $1/\eta=f(t)$ к $1/\eta \rightarrow 0$ [17]. Как для смеси линейных ПММА и ПУ состава МДИ/ММА=75/25, так и для этой системы на фазовой диаграмме наблюдается минимум начала гелеобразования. Во всех случаях фазовое разделение начинается, когда степени конверсии ММА значительно меньше, чем при начале автоускорения реакции полимеризации ММА.

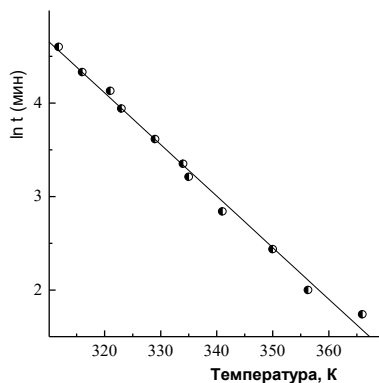
В принципе и для полу-ВПС последовательного отверждения, где одним из компонентов является уже сформированный линейный полимер, вместо традиционных треугольных диаграмм, можно построить пространственные фазовые диаграммы как более наглядные для определения составов системы в точках начала фазового разделения.



Р и с. 5. Фазовая диаграмма для смеси ПУ/ЭД-20

В качестве примера на рис. 5 представлена пространственная диаграмма для полу-ВПС последовательного отверждения смеси линейного полиуретана $M_n \approx 9100$, на основе олигопропиленгликоля (ОПГ) $M_n \approx 2650$, 2,4-толуилендиизоцианата и 1,4-бутандиола в качестве удлинителя цепи, с эпоксидиановой смолой ЭД-20 $M_n \approx 413$, отверждаемой аминным отвердителем [18]. Реакцию проводили при температуре 66 °С. Как видно из рисунка, зависимости как времени начала фазового разделения, так и степени конверсии ЭД-20 от состава исходных компонентов носят экстремальный характер. В частности, минимумы как для времени начала фазового разделения, так и степени конверсии ЭД-20 при исходной концентрации ЭД-20 = 50 масс.% такие же, как и в случае одновременных полу-ВПС на основе смесей ПММА с ПУ. При этом фазовое разделение начинается при очень низкой степени конверсии эпоксидной смолы. Минимумам на зависимостях времен начала фазового разделения и степеней конверсии от соотношения исходных компонентов соответствуют максимумы скоростей фазового разделения [4; 12]. Это обусловлено тем, что в этих смесях при данных составах исходных компонентов в процессе реакций при начале

фазового разделения (точек помутнения) система сразу пересекает спинопаль, входя в область неустойчивых состояний, где фазовое разделение осуществляется по механизму спинопального распада, скорость которого много выше скорости фазового разделения по механизму нуклеации и роста [13]. Отметим, что использование в отверждении эпоксидиановой смолы отвердителей одной природы, но с меньшим аминным числом приводит к увеличению времени начала фазового разделения. Характер же концентрационной зависимости времени начала фазового разделения и степени конверсии эпоксидной смолы не изменяется: оба эти параметра проходят через минимум при составе ПУ/ЭД≈50/50 по массе [18]. Еще более значительное увеличение времени начала фазового разделения происходит при введении в систему привитого эпоксиуретанового сополимера (СПЛ). Так, например, для смеси ПУ $M_n \approx 9100$ на основе ОПГ-2650 с ЭД-20 состава ПУ/ЭД=30/70 по массе при температуре реакции 36 °С время начала фазового разделения ~ 35 мин после начала реакции отверждения ЭД-20, а при добавке 6 масс.% СПЛ при той же температуре – после 130 минут и экспоненциально уменьшается (рис. 8)



Р и с. 6. Температурная зависимость времени начала фазового разделения смеси ПУ/ЭД/СПЛ состава 30/64/6 по массе

с повышением температуры проведения реакции согласно соотношению:

$$t_{(мин)} = t_{(0)} \exp(-\alpha T),$$

или

$$\ln t_{(мин)} = \ln t_{(0)} - \alpha T$$

где $\ln t_{(0)} = 21.7$, а $\alpha = 0,055 \text{ K}^{-1}$. В данном случае сополимер играет роль компатибилизатора, уменьшающего дисперсность микрофаз и увеличивающего долю межфазной области, что приводит к повышению ударо- и разрывной прочности композиции.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что построение пространственных диаграмм позволяет в более полной мере охарактеризовать фазовое состояние системы в начале фазового разделения при выборе исходного состояния (состав исходных

компонентов, концентрацию инициатора и т.п.) и предсказать механизмы фазового разделения при дальнейшем протекании реакций и, следовательно, их структуру и связанные с ней физико-механические свойства [3; 5; 12; 16].

Список литературы

1. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979. 160 с.
2. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // *Adv. Polym. Sci.* 2007. V. 208. P. 1–234.
3. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. // *Composite Interfaces.* 2011. V. 18, № 3. P. 185.
4. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // *Polym. Int.* 2002. V. 51, N 8. P. 772.
5. Lipatov Y.S., Nesterov A.E. *Thermodynamics of polymer blends* Technomic Publishing Co., Lancaster. Basel. Switzerland 1997. 450 p.
6. Kui T., Lee J.-H. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76, № 20. P. 3746.
7. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. // *Polymer.* 1993. V. 34, № 13. P. 2809.
8. Okada M., Fujimoto K., Nose T. // *Macromolecules.* 1995. V. 28, № 6. P. 1795.
9. Chen W., Kobayashi S., Inoue T., Ohnaga, T., Ougizawa T. // *Polymer.* 1994. V. 35, № 18. P. 4015.
10. Розенберг Б.А. // *Рос. хим. журн. (Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2001. Т. 45, № 5. P. 23.
11. Tanabe T., Furukawa H., Okada M. // *Polymer.* 2003. V. 44, № 17. P. 4765.
12. Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Нестеров А.Е., Антоненко О.И. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* Т. 46, № 9. С. 1549.
13. Siggia E.D // *Phys. Rev. A.* 1979. V. 20, № 2. P. 595.
14. Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Антоненко О.И., Бабич О.В., Сильченко Ю.А., Маслак Ю.В., Шумский В.Ф. // *Высокомолек. соед. Сер. А и Б.* 2014. Т. 56. № 2. С.174.
15. Lipatov Y.S., Grigor'eva O.P., Kovernik G.P., Shilov V.V., Sergeeva L.M. // *Makromol. Chem.* 1985. № 186. P. 1401.
16. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Гетманчук И.П., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Антоненко О.И., Бабич О.В. // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2015. Т. 57, № 5. С. 346.
17. Лизунов Д.А. // *Диск. канд. хим. наук.* М., 2014. 237 с.
18. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V., Nesterov A.E., Muzhev V.V., Lebedev E.V. // *React. Funct. Polym.* 1997. V. 33, P. 351.

PHASE STATE OF FORMING *IN SITU* BLENDS OF LINEAR POLYMERS AND SEMI-IPNs IN THE BEGINNING OF PHASE SEPARATION AND GEL FORMATION

V.V Muzhev, V.D. Myshak, O.V. Babych, A.E. Nesterov

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv

Phase diagrams have been given at beginning of phase separation of blends of the linear polymers, formed *in situ* as a result together passing of reactions of radical polymerization of MMA and polycondensation PU, different chemical nature, at different relation of components in initial blends, blends at permanent relation of components in initial blend and different concentration of initiator of MMA polymerization, and also at the beginning of gel formation in semi-IPNs. The presented phase diagrams allow to determine both compositions of the polymers formed at the beginning of phase separation of blends and relation of components in initial blends from that they are got. Also concentration of the formed polymers and initiator of MMA polymerization at forming of blend with permanent composition of components in initial blends and different concentration initiator was also presented.

Keywords: blends of the polymers, reaction induced phase separation, structure, properties.

Об авторах:

МУЖЕВ Валерий Вячеславович – младший научный сотрудник, ИХВС НАНУ, muzhev11@ua.fm

МЫШАК Владимир Дмитриевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХВС НАНУ, vmyshak@ihvs.nas.gov.ua

БАБИЧ Олег Валентинович - младший научный сотрудник, ИХВС НАНУ, krab.rakula@gmail.com

НЕСТЕРОВ Анатолий Евтихиевич – доктор химических наук, ИХВС НАНУ, anatolyi1935@gmail.com

Поступила в редакцию 6 декабря 2017 г.