ВПЛИВ АЗОІНІЦІАТОРІВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ТА МОРФОЛОГІЮ ПОЛІУРЕТАН/ПОЛІМЕТИЛ-МЕТАКРИЛАТ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

Л. Ф. Косянчук*, О. І. Антоненко, В. К. Грищенко, Н. А. Бусько, Т. Д. Ігнатова, Л. О. Воронцова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ 02160, Україна

*e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

Досліджено кінетику утворення компонентів взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) поліуретан/поліметилметакрилат, отриманих *in situ*, та фазовий поділ, викликаний хімічними реакціями, за наявності в реакційній суміші олігоазоініціаторів полімеризації метилметакрилату, які містять фрагменти поліуретанового ланцюга. Показано, що введенням олігоазоініціаторів різної хімічної природи можливо контролювати процес формування ВПС завдяки утворенню під час синтезу блоккополімерів, які діють як компатибілізатори суміші, сповільнюючи процес фазового поділу та сприяючи утворенню більш тонкої структури ВПС.

Ключові слова: взаємопроникні полімерні сітки, олігоазоініціатори, хімічна кінетика, фазовий поділ, морфологія

ВСТУП. Взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) – суміші двох сітчастих полімерів, які утворюються водночас *in situ* з однофазних реакційних сумішей, є результатом накладання двох процесів: хімічних реакцій синтезу компонентів та індукованого ними фазового поділу, спричиненого виникненням в системі несумісності [1–3]. Утворювані гетерогенні системи часто мають незначну міжфазову адгезію, що призводить до незадовільних фізико-хімічних властивостей. Вирішити проблему підвищення сумісності компонентів можна за рахунок сповільнення процесу фазового поділу з метою одержання більш тонкої дисперсної структури сумішей. Для цього часто використовують спеціальні добавки, так звані *компатибілі-*

затори – сполуки, які здатні до фізичної або хімічної взаємодії з компонентами суміші на межі поділу фаз, що сприяє стабілізації системи і кращому диспергуванню одного компонента в іншому. Як макромолекулярні компатибілізатори найчастіше використовують кополімери, які вводять в суміші або в готовому вигляді, або одержують *in situ* в результаті реакцій міжланцюгового обміну, а також хімічної взаємодії функціональних груп, спеціально введених в компоненти сумішей. Докладний аналіз експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню таких систем, наведено в монографії [4]. В аналізованих роботах кополімери розглядають як компатибілізатори сумішей вже готових полімерів.

Проте ВПС і напів-ВПС, а також суміші лінійних полімерів, що формуються *in situ* з однофазних мономерних систем і зазнають у процесі їхнього утворення фазового поділу, також можна компатибілізувати введенням в такі реакційні системи кополімерів або в готовому вигляді, або отримувати їх безпосередньо *in situ* водночас із компонентами суміші. У літературі є лише кілька робіт, присвячених таким дослідженням [5, 6]. Так, в роботі [5] було показано, що додавання макромонуеру полівінілацетату (ПВА) з кінцевими метакрилатними групами в систему метилметакрилат (ММА)–кополімер етилену з вінілацетатом, що полімеризується, призводить до збільшення часу початку фазового поділу і зменшення його швидкості, при цьому формується більш стабільна структура суміші з меншими розмірами доменів. Автори роботи пояснюють це зменшенням міжфазового натягу в результаті утворення в суміші прищепленого кополімеру поліметилметакрилат (ПММА)–ПВА. Аналогічний ефект істотного сповільнення фазового поділу було виявлено і при отриманні епоксиретанових композицій при введенні в реакційну суміш епоксиретанового кополімеру, який також формувався в процесі синтезу [6]. Композиції, що містять кополімер, мали кращі механічні властивості, зокрема, більш високі значення відносного подовження і розривної міцності.

Існує ще одна можливість утворення кополімерів *in situ*, коли процес радикальної полімеризації одного з компонентів суміші ініціюється олігомерним ініціатором, молекули якого складаються з фрагментів молекул іншого компонента [7–10].

Раніше [11] було показано, що, використовуючи олігомерний азоініціатор (ОАІ)

полімеризації ММА, молекула якого містить фрагменти молекули поліуретану (ПУ) з олігоєфірним блоком на основі олігооксипропіленгліколю, можна регулювати процес формування структури в напів-ВПС на основі зшитого ПУ і лінійного ПММА. Введення такого азоініціатора у вихідну реакційну суміш приводило до утворення в системі блоккополімерів, які сповільнювали фазовий поділ і сприяли утворенню більш тонкої структури суміші з розмірами доменів в кілька разів меншими, ніж в суміші без азоініціатора. Для детальнішого вивчення перебігу процесів у такій системі важливо дослідити, яким чином на кінетику хімічних реакцій, фазовий поділ та морфологію напів-ВПС впливає введення в реакційну суміш азоініціаторів іншої хімічної природи з іншою кількістю груп, що ініціюють полімеризацію. Такі дослідження є важливими як в науковому аспекті, так і в прикладному. Вони дають нові знання про процеси утворення полімерних систем та дозволяють знаходити нові способи регулювання структури і властивостей полімерних матеріалів. У зв'язку з цим метою цієї роботи було дослідження впливу введення двох типів ОАІ, що мають різну природу олігоєфірного блоку (на основі складного (ОАІ-1) та простого (ОАІ-2) олігоєфірдіолу), на процес утворення ПУ/ПММА напів-ВПС.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Об'єктами дослідження були суміші ПУ/ПММА складу 10/90 мас. %. Сітчастий поліуретан синтезували з макродіізоціанату (МДІ) на основі олігодіетиленглікольадипінату (ОДА) з молекулярною масою (ММ) 800 і гексаметилендіізоціанату (ГМДІ), взятих у співвідношенні 1 : 2, (МДІ-1) (ММ = 1136, вміст NCO-груп – 6,29 %)

і триметилпропану як зшивача ланцюга в стехіометричній кількості до макродіізоціанату. В уретанову суміш додавали розраховану кількість ММА з розчищеною в ній сумішшю ініціаторів (азо-біс-ізобутиронітріл (ДАК) і ОАІ), загальна концентрація якої становила 0,005 моль/л. Для отримання ОАІ-1 і ОАІ-2 використовували, відповідно, два різних МДІ: МДІ-1 та МДІ-2 (ММ = 2336, вміст NCO-груп – 3,14 %) з олігооксипропіленгліколю (ОПГ)

з ММ = 2000 і ГМДІ. Співвідношення взятих олігоєфірдіолів та ГМДІ складало 1 : 2. Олігоазоініціатори синтезували на основі азо-біс-ізобутирогідразону циклогексанону (АГН-ЦГ) ($T_{пл} = 116-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, вміст азоту – 7,2 %, газове число – 57,4 мл/г) і МДІ при мольному співвідношенні (АГН-ЦГ) : (МДІ) = 2:1. Олігоазоініціатор має будову R-X-R, де R – АГН-ЦГ, а X – блок МДІ-1 або МДІ-2. Реакцію утворення таких ОАІ наведено на прикладі ОАІ-2 (рис. 1):

Рис. 1. Схема реакції утворення олігомерного азоініціатора на основі простого олігоєфірдіолу

При взаємодії ацилгідразонних груп з ізоціанатами утворюються оксадіазолін-карбаматні цикли [12].

Одночасні реакції утворення ПУ і ПММА за наявності в системі ОАІ й без нього проводили за $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кінетику утворення ПУ й ПММА досліджували методом ізотермічної калориметрії відповідно до методики, описаної в роботі [13].

На початку досліджень доцільно вивчити вплив вибраних ОАІ на полімеризацію індивідуального ММА. На рис. 2 наведено кінетичні криві полімеризації ММА. Видно, що зі збільшенням вмісту обох ОАІ швидкість полімеризації падає.

Рис. 2. Кінетичні криві утворення ПММА за концентрації ОАІ 0 (1); 0,001 (2, 2'); 0,0025 (3, 3') і 0,004 моль/л (4, 4') для ОАІ-1 (2, 3, 4) та ОАІ-2 (2', 3', 4').

Рис. 3. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА за концентрації ОАІ-1 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Рис. 4. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА за концентрації ОАІ-2 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Таблиця 1

Кінетичні параметри реакції полімеризації ММА при використанні ОАІ

Концентрація ОАІ, моль/л	ОАІ-1		ОАІ-2	
	Час досягнення $W_{\text{макс}}$, хв	$W_{\text{макс}}$, хв ⁻¹	Час досягнення $W_{\text{макс}}$, хв	$W_{\text{макс}}$, хв ⁻¹
0	70	0,0320	70	0,0320
0,001	100	0,0100	100	0,0110
0,0025	136	0,0052	178	0,0051
0,004	242	0,0032	217	0,0036

Рис. 5. Схема реакції розпаду ОАІ-2.

Це також впливає з рис. 3, 4 і таблиці 1, де показано змiну приведених швидкостей полімеризації залежно від вмісту ОАІ-1 і ОАІ-2.

Реакцію розпаду олігоазоініціатора наведено на прикладі ОАІ-2 (рис. 5).

Бірадикал ініціює утворення блоккополімеру ПУ(ОПГ-ГМДІ)-ПММА, а два інших, поряд із радикалами, які утворюються при розпаді ДАК, – полімеризацію ММА.

Аналіз отриманих результатів показує, що природа ОАІ на початкових стадіях полімеризації практично не позначається на реакції, і тільки на кінцевому етапі за великого вмісту ОАІ спостерігають зміни – реакція більш завершена при використанні ОАІ-1. Внаслідок більшої електронодонорності естерних груп в ОАІ-1 порівняно з етерними групами ОАІ-2 [14] в ОАІ-1 утворюються міцніші водневі зв'язки, що призводить до більш в'язкої системи і, відповідно, до пришвидшення полімеризації. Падіння величини приведеної швидкості зі збільшенням концентрації ОАІ обох типів зумовлено меншою константою розпаду ОАІ за 80 °С. Для ДАК вона становить $1,36 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, а для ОАІ – $0,81 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ [15].

Для дослідження кінетики формування напів-ВПС ПУ/ПММА за наявності в системі ОАІ різної хімічної природи вибрано суміш ПУ/ПММА складу 10/90 мас. % при використанні суміші ініціаторів із концентрацією 0,005 моль/л на відміну від раніше проведених нами досліджень [11], де було вивчено суміші з більшим вмістом ПУ і більшою концентрацією суміші ініціаторів. Цей вибір зумовлений складом олігоазоініціаторів, в яких вміст азогруп, що ініціюють полімеризацію, вдвічі перебільшує використовуваний раніше [11]. Це призводило до значного зростання швидкості полімеризації і, як наслідок, до вельми проблематичного розділення кінетичних кривих реакцій уретаноутворення і полімеризації ММА на основі отримуваних термограм.

Треба також відзначити, що картина поведінки ОАІ при формуванні суміші ПУ/ПММА складніша, ніж при полімеризації тільки ММА. Це зумовлено тим, що до складу олігомерного азоініціатора входить реакційна гідразонна група, яка взаємодіє з МДІ-1, що призводить до утворення поліініціатора (на прикладі ОАІ-2) (рис. 6):

Рис. 6. Схема реакції утворення поліініціатора

Його розпад призводить до виникнення двох бірадикалів (рис. 7):

Рис. 7. Схема реакції розпаду поліініціатора

Рис. 8. Кінетичні криві утворення ПММА (1-4) і ПУ (1'-4') в суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (1, 1'); 0,001 (2, 2'); 0,0025 (3, 3') і 0,004 моль/л (4, 4')

Рис. 9. Кінетичні криві утворення ПММА (1-4) і ПУ (1'-4') в суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-2 0 (1, 1'); 0,001 (2, 2'); 0,0025 (3, 3') і 0,004 моль/л (4, 4')

При використанні ОАІ-1 у суміші утворюється один блоккополімер ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА, при використанні ОАІ-2 – два: ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА і ПУ(ОПГ-ГМДІ)-ПММА.

На рис. 8 і 9 наведено кінетичні криві утворення ПУ і ПММА залежно від концентрації ОАІ в системі відповідно для ОАІ-1 і ОАІ-2, а кінетичні параметри цих реакцій – в табл. 2.

Таблиця 2
Кінетичні параметри реакцій утворення ПУ і ПММА залежно від концентрації ОАІ

Концентрація ОАІ, моль/л	ОАІ-1			ОАІ-2		
	$K_{\text{ПУ}} \times 10^3$, л/ (хв·моль)	Час досягнення $W_{\text{макс}}$, хв	$W_{\text{макс}}$, хв ⁻¹	$K_{\text{ПУ}} \times 10^3$, л/ (хв·моль)	Час досягнення $W_{\text{макс}}$, хв	$W_{\text{макс}}$, хв ⁻¹
0	50,01	74	0,034	50,01	74	0,034
0,001	29,18	67	0,031	23,85	65	0,039
0,0025	18,53	57	0,020	18,85	60	0,032
0,004	13,57	66	0,016	12,63	82	0,017

Одразу треба відзначити, що наведені величини константи швидкості реакції утворення ПУ мають тільки оціночний характер через малий вміст уретанових компонентів в системі. З рис. 8, 9 і табл. 2 видно, що зі збільшенням вмісту як одного, так і другого ОАІ в сумішах швидкість і константа швидкості реакції утворення ПУ падає. Така тенденція спостерігалась і у разі використання ОАІ на основі олігооксипропіленгліколю, але з меншим вмістом азогруп [11]. Таке падіння можна пояснити тим, що блоккополімери, які виникають в системі, можуть утворювати водневі зв'язки з макродіізоціанатом, що призводить до зниження рухливості останнього і як результат – до зменшення швидкості утворення ПУ. При цьому природа ОАІ несуттєво позначається на зміні швидкості реакції та її константи.

Що стосується впливу вмісту ОАІ і його природи на реакцію полімеризації ММА (рис. 10 і 11), то тут спостерігають істотні зміни в характері отриманих залежностей порівняно з описаним раніше впливом ОАІ на таку ж реакцію в подібних сумішах [11].

Рис. 10. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА в суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Якщо раніше спостерігали монотонне зниження швидкості полімеризації ММА, і воно було пов'язане зі зменшенням константи розпаду ОАІ порівняно з ДАК, то в цьому випадку при використанні обох ОАІ спостерігають екстремальну залежність часу досягнення максимуму приведеної швидкості від їхнього вмісту в системі: спочатку він зменшується (максимальне прискорення реакції спостерігають при

співвідношенні концентрації ОАІ : ДАК = 1 : 1), а потім збільшується (реакція полімеризації сповільнюється). Якщо можливою причиною росту приведеної швидкості при концентрації ОАІ 0,001 і 0,0025 моль/л може бути збільшення загальної кількості реакційних центрів радикальної полімеризації (окрім двох радикалів при розпаді ДАК ще і велика кількість бірадикалів при розпаді утворюваного в системі поліініціатора), то зниження приведеної швидкості полімеризації за подальшого збільшення концентрації ОАІ можна пов'язати зі зниженням його ефективності порівняно з ДАК.

Рис. 11. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА в суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-2 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Як впливає з табл. 2, максимальне значення приведених швидкостей монотонно падає при збільшенні вмісту ОАІ в сумішах, що може бути пов'язано зі зменшенням констант його розпаду порівняно з ДАК. При цьому необхідно відмітити, що природа ініціатора не впливає на характер зміни швидкості полімеризації, а спостережуване більше сповільнення реакції за най-

більшій концентрації (0,004 моль/л) ОАІ на основі простого олігоєфірдіолу може бути, ймовірно, зумовлено тією ж причиною, що і при полімеризації чистого ММА за наявності ОАІ.

Рис. 12. Залежність $\ln I = f(t)$ для суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Оскільки хімічні реакції утворення компонентів суміші супроводжуються фазовим поділом, паралельно методом світлорозсіяння вивчали цей процес відповідно до методики, описаної в [16], а за допомогою оптичного мікроскопа МБІ-6 досліджували структуру отриманих сумішей.

Відомо, що незалежно від механізму фазового поділу за індукованого реакцією фазового поділу перехід системи від однофазового до двофазового стану супроводжується зломом на залежності інтенсивності світлорозсіяння I від часу реакції t . За цим зломом визначають момент початку фазового поділу. Якщо у процесі реакції фазовий поділ відбувається за механізмом спінодального розпаду, то залежність

$I = f(t)$ на його початкових стадіях описують співвідношенням [17]:

$$I = I_0 \exp[2R(q)]t, \quad (1)$$

де $R(q)$ – фактор підсилення, що характеризує швидкість наростання флуктуацій концентрації за фазового поділу, q – хвильове число.

Рис. 13. Залежність $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$ для суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

При механізмі нуклеації та росту, а також при спінодальному розпаді на пізніших стадіях, коли відбувається зміна розмірів структур, що розділяються, справедливим є співвідношення [5, 18]:

$$I \sim (t-t_0)^\beta, \quad (2)$$

де t_0 – час початку фазового поділу.

Згідно з рівняннями (1) і (2) залежності $\ln I = f(t)$ і $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$ мають бути прямолінійними з нахилом $2R(q)$ і β відповідно.

Для досліджуваної суміші ПУ/ПММА складу 10/90 мас. % із різною кількістю ОАІ-1 залежність $\ln I = f(t)$ наведено на рис. 12, а залежність $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$ – на рис. 13. Подібні залежності є типовими і для суміші ПУ/ПММА з різною кількістю іншого олігоазоініціатора (ОАІ-2), тому їх тут не наводять. Аналіз зазначених залежностей показує, що на кожній з них спостерігають, принаймні, дві прямолінійні ділянки, що свідчить про кілька стадій фазового поділу в процесі формування напів-ВПС.

Таблиця 3

Параметри фазового поділу в суміші ПУ/ПММА з ОАІ-1 і ОАІ-2

Концентрація ОАІ, моль/л	Час початку фазового поділу, хв	Час початку 2 стадії фазового поділу, хв	Час кінця 2 стадії фазового поділу, хв	β_1	β_2	$2R(q) \times 10^3, \text{с}^{-1}$ 1-а ділянка	$2R(q) \times 10^3, \text{с}^{-1}$ 2-а ділянка
ОАІ-1							
0	21,5	30,0	38,0	1,26	2,77	0,33	2,44
0,001	24,0	34,0	39,5	1,10	2,27	0,32	1,00
0,0025	26,5	35,0	41,5	1,00	2,17	0,31	0,87
0,004	34,1	41,6	53,1	1,00	1,60	0,30	0,60
ОАІ-2							
0	21,5	30,0	38,0	1,26	2,77	0,33	2,44
0,001	25,0	35,0	41,0	1,05	2,17	0,31	0,97
0,0025	28,0	38,0	47,0	1,00	1,88	0,29	0,85
0,004	36,0	42,5	54,0	0,80	1,47	0,27	0,50

Крім цього видно, що зі збільшенням концентрації ОАІ-1 зменшуються нахили залежностей як $\ln I = f(t)$, так і $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$ (особливо на другій ділянці залежності $\ln I = f(t)$), що вказує на уповільнення процесу фазового поділу при збільшенні вмісту ОАІ-1. (Аналогічний висновок стосується і суміші ПУ/ПММА з азоініціатором ОАІ-2).

Використовуючи дані рис. 12 і 13, ми розрахували величини $2R(q)$ і β , які характеризують швидкість фазового поділу, на кожній з його стадій для суміші ПУ/ПММА з ОАІ-1. Результати цих розрахунків, а також аналогічні результати для суміші ПУ/ПММА з ОАІ-2 наведено в таблиці 3. Видно, що незалежно від природи ОАІ при збільшенні його вмісту в суміші збільшується час початку фазового поділу, час початку його другої стадії, а також час завершення другої стадії (загин на залежності $\ln I = f(t)$). Швидкість фазового поділу (величини $2R(q)$ і β) при цьому зменшується. Причиною гальмування фазового поділу в сумішах з ОАІ може бути зменшення швидкості утворення ПУ, про що свідчать дані табл. 2. Окрім цього, при введенні у суміш ОАІ утворюються два блоккополімери: ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА та ПУ(ОПГ-ГМДІ)-ПММА, які діють як компатибілізатори суміші, а також виникають водневі зв'язки не тільки між утворюваними блоккополімерами і МДІ-1, а й між першими та карбонільними групами ПММА, що формується.

Наявність двох стадій фазового поділу можна пояснити таким чином. З рис. 12 і 13 випливає, що на кожній зі стадій фазового поділу виконуються критерії і нуклеаційного, і спінодального механізмів. Вочевидь, можна припустити, що реальний механізм

фазового поділу в цій системі – це накладання двох механізмів. Однак, оскільки досліджуваний склад суміші ПУ/ПММА не є критичним [16], то на першій стадії фазовий поділ відбувається, в основному, за механізмом нуклеації та росту. Коли за перебігу реакцій система попадає в нестабільну область, фазовий поділ здійснюється головним чином за спінодальним механізмом. Оскільки процес нуклеації та росту відбувається суттєво повільніше спінодального розпаду [19], швидкість наростання інтенсивності світлорозсіювання на першій стадії буде менша, ніж на другій.

Відзначимо, що експериментально дві стадії фазового поділу спостерігали автори робіт [16, 20, 21] й для інших систем. Так, наприклад, двома зламами на залежності логарифма інтенсивності світлорозсіювання від часу реакції супроводжувалося формування *in situ* суміші лінійних полімерів ПУ і ПММА різного складу при різному вмісті ініціатора [16]. Це також характерно для бінарних сумішей полікарбонату з ПММА [20], ненаповнених і наповнених сумішей ПВА із ПММА [20]. При вивченні суміші лінійних полімерів ПС і полі-2-хлорстиролу [18, 22] на часовій залежності $\ln I$ та ступеня конверсії 2-хлорстиролу також спостерігали дві ділянки, а дослідження морфології суміші в процесі реакції показало її зміну від крапель до співнеперервних доменів.

Морфологію досліджуваних нами ПУ/ПММА напів-ВПС наведено на рис. 14 і 15, з яких випливає, що для них характерна доменна структура, яка формується на проміжних стадіях фазового поділу внаслідок того, що фазовий поділ відбувається до гелеутворення і можливий розпад взаємопов'язаних спінодальних структур з

Рис. 14. Мікрофотографії сформованих in situ сумішей ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (а); 0,001 (б); 0,0025 (в) і 0,004 моль/л (г)

Рис. 15. Мікрофотографії сформованих in situ сумішей ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-2 0 (а); 0,001 (б); 0,0025 (в) і 0,004 моль/л (г)

утворенням крапель [23]. При введенні олігоазоініціаторів і збільшенні їхньої концентрації розміри доменів стають меншими. Отже, наведені результати підтверджують висновок, що обидва олігоазоініціатори діють як компатибілізатори напів-ВПС. Якщо розглядати вплив природи ОАІ на морфологію отримуваних сумішей, то можна припустити, що ОАІ-2 як компатибілізатор є ефективнішим, ніж ОАІ-1, оскільки фазовий поділ у сумішах з ОАІ-2 на відміну від сумішей з ОАІ-1 відбувається повільніше, про що свідчать величини параметрів $2R(q)$ і β (табл. 3), а морфологія сумішей з ОАІ-2 дрібніша, ніж з ОАІ-1.

Ймовірно, таке гальмування фазового поділу в суміші з ОАІ-2 можна пояснити тим, що при його використанні в сис-

темі утворюються два блоккополімери: ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА і ПУ(ОПГ-ГМДІ)-ПММА, а при використанні ОАІ-1 – тільки один ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА.

Таким чином показано, що вводячи в реакційну суміш метилметакрилат – компоненти уретаноутворення олігоазоініціатори різної хімічної природи, які здатні утворювати блоккополімери-компатибілізатори безпосередньо під час синтезу ПУ/ПММА ВПС, можливо регулювати процес їхнього формування.

ВИСНОВКИ. Проведені дослідження разом із результатами роботи [11] показали, що при введенні в реакційну суміш метилметакрилат-компоненти уретаноутворення олігоазоініціаторів різної хімічної природи, під час синтезу ПУ/ПММА ВПС

утворюються блоккополімери, за рахунок чого можливо регулювати як кінетику утворення компонентів, так і процес фазового поділу та морфологію. Блоккополімери діють як компатибілізатори і сприяють утворенню більш тонкої структури ВПС порівняно з системами без азоініціаторів, що має позитивно відбиватися на певних їхніх властивостях. Треба відмітити також, що за результатами проведених досліджень показано незначний вплив природи ОАІ на процес формування ПУ/ПММА напів-ВПС та морфологію утворених систем.

реакциями, при наличии в реакционной смеси олигоазоинициаторов полимеризации метилметакрилата, содержащих фрагменты полиуретановой цепи. Показано, что введением олигоазоинициаторов различной химической природы можно контролировать процесс формирования ВПС благодаря образованию во время синтеза блоксополимеров, являющихся компатибилизаторами смеси, которые замедляют процесс фазового разделения и способствуют образованию более тонкой структуры ВПС.

Ключевые слова: взаимопроникающие полимерные сетки, олигоазоинициаторы, химическая кинетика, фазовое разделение, морфология

ВЛИЯНИЕ АЗОИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЮ ПОЛИУРЕТАН/ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

*Л. Ф. Косянчук, О. И. Антоненко,
В. К. Грищенко, Н. А. Бусько,
Т. Д. Игнатова, Л. А. Воронцова*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев 02160, Украина

**e-mail: lkosyanchuk@ukr.net*

Исследована кинетика образования компонентов взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) полиуретан/полиметилметакрилат, полученных *in situ*, и фазовое разделение, вызванное химическими

EFFECT OF AZOINITIATORS OF METHYL METHACRYLATE POLYMERIZATION ON THE FORMATION PROCESS AND MORFOLOGY OF POLYURETHANE /POLY(METHYL METHACRYLATE) INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

*L. F. Kosyanchuk, O. I. Antonenko,
V. K. Grishchenko, N. A. Busko,
T. D. Ignatova, L. O. Vorontsova*

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkivs'ke sh., 48, Kyiv 02160, Ukraine

**e-mail: lkosyanchuk@ukr.net*

Interpenetrating polymer networks (IPN) are mixtures of two cross-linked polymers formed as a result of chemical reactions of in situ synthesis of components from single-phase initial mixtures. As a rule, due to the incompatibility of the components, a physical process of phase separation takes place with the formation of heterogeneous systems with insignificant interphase adhesion, which can have a negative effect on the physicochemical properties. To increase the compatibility of the components and to stabilize the systems, compatibilizers are introduced into the reaction mixtures. In this work the kinetics of the in situ formation of the components of polyurethane/poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks and the phase separation induced by chemical reactions in the presence of methyl methacrylate polymerization oligoazoinitiators in the reaction mixture were studied. Oligoazoinitiators contained fragments of a polyurethane chain also. It has been shown that the introduction of oligoazoinitiators of various chemical natures can control the process of IPN formation due to the formation of block copolymers during synthesis, which are compatibilizers of the mixture. They slow down the phase separation process and favor the formation of a finer IPN structure.

Key words: interpenetrating polymer networks, oliazoinitiators, chemical kinetics, phase separation, morphology.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Lipatov Yu. S., Alekseeva T. T.* Phase separated interpenetrating polymer networks // *Adv. Polym. Sci.* – 2007. – **208**. – P. 1–234.
2. IPNs around the world: science and engineering / Ed. by S. C. Kim and L. H. Sperling. – New York: Wiley, 1997. – 310 p.
3. *Ignatova T. D., Kosyanchuk L. F., Todosiychuk T. T., Nesterov A. E.* Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends // *Composite Interfaces.* – 2011 – **18**, № 3. – P. 185–236.
4. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Кудрявцев Я. В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. Теория и эксперимент. – М.: Наука, 2008. – 382 с.
5. *Chen W., Kobayashi S., Inoue T., Ohnaga T., Ougizawa T.* Polymerization-induced spinodal decomposition of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/methyl methacrylate mixture and the influence of incorporation poly(vinyl acetate) macromonomer // *Polymer.* – 1994. – **35**, № 18. – P. 4015–4021.
6. *Horichko E. Y., Kuksin A. M., Horichko V. V., Nesterov A. E., Muzhev V. V., Lebedev E. V.* Kinetics of the step-growth polymerization of epoxide in the linear polyurethane. Effect of the phase separation of components // *React. Funct. Polym.* – 1997. – **33**, № 2–3. – P. 351–357.
7. *Ueda A., Agari Y., Nagai S., Minamii N.* Synthesis of new macro-azo-initiators for block copolymerization // *Chem. Express.* – 1989. – **4**, № 3. – P. 193–196.
8. *Wei R., Wang X., He Y.* Synthesis of side-on liquid crystalline diblock copolymers through macromolecular azo coupling

- reaction // *Europ. Polym. J.* – 2015. – **69**. – P. 584–591.
9. *Harikrishna R., Ponrathnam S., Rajan C. R.* Photopolymerization kinetics of bis-aromatic based urethane acrylate macromonomers in the presence of reactive diluents // *Progress in Organic Coatings*. – 2014. – **77**, № 1. – P. 225–231.
 10. *Busko N. A., Grishchenko V. K., Barantsova A. V., Babkina N. V., Silchenko Yu. A.* Physico-chemical properties of block copolymers based on polyazoinitiator and butylmethacrylate // *Kautshuk Gummi Kunststoffe*. – 2010. – № 1–2. – P. 36–39.
 11. *Kosyanchuk L. F., Ignatova T. D., Grishchenko V. K., Bus'ko N. A., Antonenko O. I., Babich O. V., Silchenko Yu. A., Maslak Yu. V., Shumskii V. F.* Features of the in situ formation of a linear poly(methyl methacrylate)–crosslinked polyurethane blend in the presence of an oligomeric initiator // *Polymer Science. Ser. A*. – 2014. – **56**, № 2. – P. 173–183.
 12. *Кочетов Д. П., Баранцова А. В., Грищенко В. К., Трачевский В. В., Яцимирская Т. С.* Структура продуктов взаимодействия ацилгидразонов с изоцианатами // *Укр. хим. журн.* – 1991. – **57**, № 2. – С. 215–217.
 13. *Липатов Ю. С., Алексеева Т. Т., Росовицкий В. Ф.* Кинетические особенности отверждения гибридных связующих на основе сетчатого полиуретана и полибутилметакрилата // *Докл. АН СССР*. – 1989. – **307**, № 4. С. 883–887.
 14. *Ластухін Ю. О., Воронов С. А.* Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2006. – 867 с.
 15. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. – М.: Наука, 1971. – 771 с.
 16. *Lipatov Yu. S., Kosyanchuk L. F., Nesterov A. E.* Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms // *Polym. Intern.* – 2002. – **51**, № 9. – P. 772–780.
 17. *Van Aartsen J. J., Smolders C. A.* Light scattering of polymer solutions during liquid-liquid phase separation // *Eur. Polym. J.* – 1970. – **6**, № 8. – P. 1105–1112.
 18. *Okada M., Fujimoto K., Nose T.* Phase separation induced by polymerization of 2-chlorostyrene in a polystyrene/dibutyl phthalate mixtures // *Macromolecules*. – 1995. – **28**, № 6. – P. 1795–1800.
 19. *Siggia E. D.* Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures // *Phys. Rev. A*. – 1979. – **20**, № 2. – P. 595–605.
 20. *Kyu N., Saldanha J. M.* Kinetics of phase separation by spinodal decomposition in PC/PMMA blends // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* – 1987. – **28**, № 2. – P. 124–125.
 21. *Nesterov A. E., Lipatov Yu. S., Horichko V. V., Gritsenko O. T.* Filler effects on the compatibility and phase separation kinetics of poly(vinyl acetate)–poly(methyl methacrylate) mixtures // *Polymer*. – 1992. – **33**, № 3. – P. 619–622.
 22. *Okada M., Sakaguchi T.* Thermal-history dependence of phase separation induced by radical polymerization of 2-chlorostyrene in the presence of polystyrene // *Macromolecules*. – 2001. – **34**, № 12. – P. 4027–4032.
 23. *Jyotishkumar P., Özdilek C., Moldenaers P., Sinturel C., Janke A., Pionteck J., Thomas S.* Dynamics of phase separation in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) modified epoxy/DDS system: kinetics and viscoelastic effects // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – **114**, № 42. – P. 13271–13281.

REFERENCES

1. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. *Adv. Polym. Sci.* 2007. **208**: 1.
2. IPNs around the world: science and engineering. Eds. Kim S.C., Sperling L.H. (New York: Wiley, 1997).
3. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends. *Composite Interfaces*. 2011. **18** (3): 185.
4. Platé N.A., Litmanovich A.D., Kudryavtsev Ya.V. Macromolecules reactions in polymer melts and blends. Theory and experiment. (Moscow: Nauka, 2008). [in Russian].
5. Chen W., Kobayashi S., Inoue T., Ohnaga T., Ougizawa T. Polymerization-induced spinodal decomposition of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/methyl methacrylate mixture and the influence of incorporation poly(vinyl acetate) macromonomer. *Polymer*. 1994. **35** (18): 4015.
6. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V., Nesterov A.E., Muzhev V.V., Lebedev E.V., Kinetics of the step-growth polymerization of epoxide in the linear polyurethane. Effect of the phase separation of components. *React. Funct. Polym.* 1997. **33** (2-3): 351.
7. Ueda A., Agari Y., Nagai S., Minamii N. Synthesis of new macro-azo-initiators for block copolymerization. *Chem. Express*. 1989. **4** (3): 193.
8. Wei R., Wang X., He Y. Synthesis of side-on liquid crystalline diblock copolymers through macromolecular azo coupling reaction // *Europ. Polym. J.* 2015. **69**: 584.
9. Harikrishna R., Ponrathnam S., Rajan C.R. Photopolymerization kinetics of bis-aromatic based urethane acrylate macromonomers in the presence of reactive diluents // *Progress in Organic Coatings*. 2014. **77** (1): 225.
10. Busko N.A., Grishchenko V.K., Barantsova A.V., Babkina N.V., Silchenko Yu.A. Physico-chemical properties of block copolymers based on polyazoinitiator and butylmethacrylate. *Kautshuk Gummi Kunststoffe*. 2010. (1-2): 36.
11. Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Grishchenko V.K., Bus'ko N.A., Antonenko O.I., Babich O.V., Silchenko Yu.A., Maslak Yu.V., Shumskii V.F. Features of the in situ formation of a linear poly(methyl methacrylate)-crosslinked polyurethane blend in the presence of an oligomeric initiator. *Polymer Science. Ser. A*. 2014. **56** (2): 173.
12. Kochetov D.P., Barantsova A.V., Grishchenko V.K., Trachevskii V.V., Yatsimirskaia T.S. Structure of the products of the interaction of acylhydrazones with isocyanates. *Ukrainian Chemical Journal*. 1991. **57** (2): 215. [in Russian].
13. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitskii V.F. Kinetic features of curing hybrid binders based on cross-linked polyurethane and poly(butyl methacrylate). *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1989. **307** (4): 883. [in Russian].
14. Lastukhin Yu.O., Voronov S.A. Organic chemistry. (Lviv: Tcentr Yevropy, 2006). [in Ukrainian].
15. Denisov E.T. Rate constants of homolytic liquid-phase reactions. (Moscow: Nauka, 1971). [in Russian].
16. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms // *Polym. Intern.* 2002. **51** (9): 772.

17. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. Light scattering of polymer solutions during liquid-liquid phase separation. *Eur. Polym. J.* 1970. **6** (8): 1105.
18. Okada M., Fujimoto K., Nose T. Phase separation induced by polymerization of 2-chlorostyrene in a polystyrene/dibutyl phthalate mixtures. *Macromolecules*. 1995. **28** (6): 1795.
19. Siggia E.D., Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. *Phys. Rev. A*. 1979. **20** (2): 595.
20. Kyu T., Saldanha J.M. Kinetics of phase separation by spinodal decomposition in PC/PMMA blends. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1987. **28** (2): 124
21. Nesterov A.E., Lipatov Yu.S., Horichko V.V., Gritsenko O.T. Filler effects on the compatibility and phase separation kinetics of poly(vinyl acetate)-poly(methyl methacrylate) mixtures. *Polymer*. 1992. **33** (3): 619.
22. Okada M., Sakaguchi T. Thermal-history dependence of phase separation induced by radical polymerization of 2-chlorostyrene in the presence of polystyrene. *Macromolecules*. 2001. **34** (12): 4027.
23. Jyotishkumar P., Özdilek C., Moldenaers P., Sinturel C., Janke A., Pionteck J., Thomas S. Dynamics of phase separation in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) modified epoxy/DDS system: kinetics and viscoelastic effects. *J. Phys. Chem. B*. 2010. **114** (42): 13271.

Стаття надійшла 29.08.2020.