УДК 541.64:539.2:536.67

Межфазная область в наполненных смесях линейных полиуретанов с полиметилметакрилатом, сформированных *in situ*

Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, Н.В. Яровая, Т.Т. Тодосийчук

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

Методом ДСК исследованы сформированные in situ наполненные аэросилом смеси ПММА с двумя ПУ, синтезированными на основе олигогликолей различной химической природы (олиготетраметиленгликоля и олигопропиленгликоля). Показано, что полученные смеси – гетерогенные системы, состоящие из двух фаз, одна из которых обогащена ПММА, а другая – ПУ, и межфазной области. Рассчитан количественный состав межфазной области и установлено, что для всех исследованных систем она обогащена ПММА.

Ключевые слова: наполненные полимерные смеси, межфазная область, температура стеклования, скачок теплоемкости, уравнение Гордона–Тейлора.

В ряде работ по исследованию формирования *in* situ смесей линейных полиуретанов (ПУ) разной химической природы с полиметилметакрилатом (ПММА) и полистиролом (ПС) было показано [1–3], что в процессе одновременных реакций полимеризации и полиприсоединения происходит микрофазовое разделение смеси. При этом установлено, что конечная морфология смеси формируется задолго до окончания реакций и установления равновесного состояния. Это приводит к тому, что процесс фазового разделения происходит в неравновесных условиях, результатом чего является образование протяженных межфазных слоев.

Введение наполнителей в такие реакционные смеси влияет на кинетические параметры реакций полимеризации и полиприсоединения и приводит, как правило, к замедлению процесса фазового разделения, а также уменьшению степени сегрегации гибкого компонента (ПУ) и параметра термодинамического взаимодействия между компонентами и, как следствие, увеличению доли межфазной области [4–6]. Все эти эффекты могут быть объяснены компатибилизирующим действием наполнителя в таких системах.

В последних наших работах [7–9] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было показано, что введение наполнителя в реакционные смеси приводит к появлению дополнительного промежуточного температурного перехода между температурами стеклования разделившихся фаз, который может рассматриваться как проявление третьей фазы со своей температурой стеклования. Было найдено, что для смеси ПММА с ПУ, синтезированным на основе олиготетраметиленгликоля (ОТМГ), доля промежуточной фазы практически не зависела от концентрации наполнителя и состава смеси [7]. Для смеси ПММА с ПУ, синтезированным на основе олигоэфира другой природы – олигопропиленгликоля (ОПГ), доля промежуточной фазы для всех составов также не зависела от концентрации наполнителя, но возрастала с увеличением содержания ПММА в смеси [9].

Ранее [10] аналогичные промежуточные или межфазные области наблюдались для взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), где одной из составляющих был полиуретан на основе полиэтиленгликольадипината и 2,4-толуилендиизоцианата, а второй - трехмерный сополимер стирола с дивинилбензолом, а также для смесей линейных полимеров полистирола с полиэтиленгликольадипинатом, полученных традиционным методом. При этом было обнаружено, что доля межфазных областей и их температура стеклования, а, следовательно, и количественный состав зависели от соотношения исходных компонентов. Поэтому представлялось интересным выяснить влияние как концентрации наполнителя, так и соотношения компонентов в исходной реакционной системе на состав межфазных областей при получении in situ смесей линейных полимеров.

Используя данные, полученные в работах [8, 9], нами были рассчитаны составы промежуточных фаз для смесей ПММА с ПУ разной химической природы при варьировании соотношения исходных компонентов в реакционных системах и концентрации наполнителя.

Объектами исследования были смеси ПММА с



Рис. 1. Зависимость C_p и dC_p/dT от температуры для смеси ПММА/ПУ на основе ОТМГ состава 70/30 % мас. без (*a*) и с 1 % мас. аэросила (б)

двумя линейными ПУ на основе разных олигогликолей. Смеси получали одновременным формированием обоих полимеров по разным механизмам: радикальной полимеризацией (ПММА) и реакцией полиприсоединения (ПУ) при температуре 333 К. Первый ПУ синтезирован из форполимера на основе ОТМГ (ММ = 1000 г/моль) и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1:2, и диэтиленгликоля в качестве удлинителя цепи. Второй ПУ – из форполимера на основе ОПГ (MM = 1000 г/моль) и 2,4-, 2,6толуилендиизоцианата, взятых в соотношении 1:2, и бутандиола в качестве удлинителя цепи. Катализатором уретанообразования служил дибутилдилауринат олова с концентрацией 10⁻⁵ моль/л, инициатором полимеризации – динитрил азоизомасляной кислоты (концентрация 0,005 моль/л). В качестве наполнителя использовали аэросил марки А-175 с удельной поверхностью 175 м²/г. Предварительно прокаленный при температуре 1073 К в течение 6 ч аэросил вводили в реакционные смеси и тщательно перемешивали в течение 20 минут. Смеси полимеров получали в виде пленок между двумя стеклами на лавсановой подложке с применением герметических ограничителей. Пленки выдерживали при температуре 333 К в течение месяца до полного исчезновения в ИК-спектрах адсорбционных полос, соответствующих группам NCO и связям С=С. Калориметрические измерения выполнены на дифференциальном сканирующем калориметре с диатермической оболочкой в интервале температур 133–473 К при скорости нагрева 2 К/мин. Температурные переходы определяли из термограмм как температуры, соответствующие половине инкремента теплоемкости.

На рис. 1 для примера представлены полученные в [9] температурные зависимости теплоемкости (C_p) и ее температурного инкремента (dC_p/dT) для смеси ПММА/ПУ на основе ОТМГ состава 70/30 без и содержащей 1 % мас. наполнителя. Аналогичные зависимости получены и при других соотношениях компонентов и концентрациях наполнителя как для данной системы, так и для смеси ПММА/ПУ на основе ОПГ. Как видно из рис. 1*a*, термограмма для ненаполненной смеси имеет лишь две точки перегиба для C_p и, соответственно, два максимума dC_p/dT , отвечающих разделенным фазам, одна из которых обогащена ПУ, а другая – ПММА. Введение наполнителя приводит к

Состав смеси ПУ/ПММА	К-во наполнителя, % мас.	<i>Т_g</i> , К	$\Delta C_p,$ Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹	w ₁ (ПУ)	^{w2} (ПММА)
70/30	1	313	0,23	0,24	0,76
	2	320	0,17	0,20	0,80
	5	325	0,25	0,18	0,82
50/50	1	324	0,23	0,18	0,82
	2	317	0,20	0,20	0,80
	5	323	0,23	0,19	0,81
30/70	1	323	0,22	0,19	0,81
	2	315	0,17	0,23	0,77
	5	320	0,20	0,20	0,80

Таблица 1. Параметры межфазной области в смесях ПММА/ПУ на основе ОТМГ*

 ${}^{*}T_{g1}(\Pi Y) = 253 \text{ K}; \ T_{g2}(\Pi MMA) = 383 \text{ K}; \ \Delta C_{p1}(\Pi Y) = 0,9 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{r}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{R}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{R}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{R}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{R}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{R}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } \exists \mathfrak{K} \cdot \mathbf{R}^{-1}; \ \Delta C_{p2}(\Pi MMA) = 0,3 \text{ } i \in$

Состав смеси	К-во наполнителя,	<i>Т</i> _g , К	$\Delta C_p,$	W_1	W_2		
	% Mac.	8,	Дж∙г ∙к	(119)	(IIMMA)		
70/30	1	340	0,11	0,13	0,87		
	2	340	0,12	0,13	0,70		
	5	345	0,11	0,11	0,89		
60/40	1	345	0,13	0,11	0,89		
	2	340	0,14	0,13	0,87		
	5	335	0,16	0,15	0,85		
50/50	1	340	0,09	0,13	0,87		
	2	345	0,13	0,11	0,89		
	5	340	0,14	0,13	0,87		
$T_{e1}(\Pi Y) = 250 \text{ K}; T_{e2}(\Pi MMA) = 375 \text{ K}; \Delta C_{e1}(\Pi Y) = 0.73 \exists x \cdot r^{-1} \cdot K^{-1}; \Delta C_{e2}(\Pi MMA) = 0.35 \exists x \cdot r^{-1} \cdot K^{-1}$							

Таблица 2. Параметры межфазной области в смесях ПММА/ПУ на основе ОПГ*

появлению на термограммах дополнительных инкрементов C_p и максимумов dC_p/dT , расположенных между значениями соответствующих величин для разделенных фаз (рис. 16). Появление этих добавочных инкрементов C_p и максимумов dC_p/dT может быть вызвано образованием, помимо традиционных межфазных слоев, еще и дополнительных поверхностных слоев, сформированных на границе раздела полимера с поверхностью наполнителя [8]. Кроме того, введение наполнителя улучшает совместимость компонентов (приводит к уменьшению параметра термодинамического взаимодействия между ними) [11, 12], что, в свою очередь, может также увеличивать долю межфазной области.

Определенные в [8, 9] из данных ДСК температуры стеклования и скачки теплоемкости межфазных областей для изученных смесей приведены в табл. 1 и 2.

Используя эти данные, мы рассчитали составы межфазных областей с помощью уравнения Каучмена [13]:

$$\ln T_{g} = \frac{w_{1}\Delta C_{p1}\ln T_{g1} + w_{2}\Delta C_{p2}\ln T_{g2}}{w_{1}\Delta C_{p1} + w_{2}\Delta C_{p2}},$$
(1)

где: T_g – температура стеклования межфазной области; T_{g1} , T_{g2} , ΔC_{p1} , ΔC_{p2} – температуры стеклования и инкременты теплоемкости индивидуальных ПУ и ПММА соответственно, а w_1 и w_2 – их массовые доли в межфазной области.

Результаты этих расчетов также приведены в табл. 1 и 2, из которых следует, что для всех исследованных смесей межфазная область обогащена ПММА: доля ПММА в ней практически в 4 (для смесей с ПУ на основе ОТМГ) и в 6 раз (для смесей с ПУ на основе ОТМГ) и в 6 раз (для смесей с ПУ на основе ОПГ) превышает долю ПУ. Это свидетельствует о том, что в процессе формирования смесей на поверхности наполнителя селективно адсорбируются макромолекулы ПММА, что хорошо согласуется с величинами ΔC_p для межфазных областей, значения которых меньше таковых для чистого ПММА, несмотря на присутствие в этих областях макромолекул ПУ. Селективная адсорбция ПММА на поверхности

наполнителя обусловлена его большей полярностью по сравнению с ПУ: индекс полярности γ^{ρ}/γ , где γ^{ρ} – полярная составляющая поверхностного натяжения γ , для ПММА почти в два раза превышает таковой, например, для политетраметиленоксида [14].

Интересным является тот факт, что состав межфазных областей, оцененный на основе данных ДСК, практически не зависит ни от соотношения исходных компонентов в формирующихся смесях, ни от количества наполнителя. Это отличает изученные системы от обычных ВПС, где доля межфазной области и ее T_{a} , а, следовательно, и состав существенно зависят от соотношения сеток [10]. Между тем, ранее [9] методом динамического механического анализа (ДМА) для смеси ПММА/ПУ на основе ОПГ состава 30/70, наполненной 1 и 2 % мас. аэросила, на зависимости tg $\delta = f(T)$ было обнаружено практически четыре релаксационных температурных перехода: два основных, которые связаны с расстекловыванием ПУи ПММА-обогащенных фаз, и два дополнительных промежуточных перехода, один из которых ("плечо"



Рис. 2. Зависимость механических потерь tg δ от температуры для ПУ на основе ОПГ (1), ПММА (2) и смеси ПММА/ПУ состава 30/70 % мас. без (3), с 1 (4) и 2 % мас. аэросила (5) [9]

на зависимости tg $\delta = f(T)$) может быть приписан обычному межфазному, а второй (высокотемпературный) - граничному слою. Характерно, что этот высокотемпературный промежуточный релаксационный переход увеличивается по интенсивности и сдвигается в область более высоких температур с увеличением концентрации наполнителя (рис. 2), что свидетельствует как об увеличении доли граничного слоя, так и его обогащении ПММА. Расхождение между результатами, полученными методами ДСК и ДМА, обусловлено, очевидно, тем, что метод ДСК фиксирует суммарную межфазную область, состоящую из обычного межфазного и граничного слоев. Отметим, кстати, что методом ДМА были обнаружены релаксационные переходы, принадлежащие граничным слоям, и в индивидуальных наполненных полимерах, которые не фиксировались методом ДСК [15].

Как было показано ранее [7–9], введение частиц наполнителя в смеси ПММА/ПУ увеличивает T_g как ПУ-, так и ПММА-обогащенной фазы. Увеличение T_g ПУ-обогащенной фазы объясняется простым увеличением доли ПММА в этой фазе при введении наполнителя (отметим, что перераспределение компонентов в разделившихся фазах при введении наполнителя наблюдалось также и для системы ПММА/поливи-



Рис. 3. Зависимость T_g разделившихся фаз и межфазной области от их состава для смеси ПММА с ПУ на основе ОТМГ (1) и с ПУ на основе ОПГ (2). Стрелками указан диапазон T_g межфазных областей

нилацетат [11]). Увеличение же T_g ПММА-обогащенной фазы обусловлено образованием граничных слоев ПММА в результате его селективной адсорбции на поверхности наполнителя и, как следствие, ограничения подвижности макромолекул.

Температуры стеклования и составы разделившихся фаз для смесей ПММА/ПУ на основе различных олигогликолей, полученные в [8, 9], и аналогичные данные для межфазных областей (табл. 1 и 2) представлены на рис. 3 в виде графика зависимости T_g от содержания ПММА в смеси. Видно, что T_g разделившихся фаз и межфазных областей для каждой из систем хорошо укладываются на одну кривую, независимо от исходного состава смеси и концентрации введенного наполнителя.

В литературе существует ряд уравнений для количественного предсказания *T_g* совместимых смесей: уравнение Фокса [16]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}},$$
(2)

уравнение Почена [17]:

 $\ln T_g = w_1 \ln T_{g1} + w_2 \ln T_{g2},$ (3) уравнение Гордона–Тейлора [18]:

$$T_{g} = \frac{w_{1}T_{g1} + kw_{2}T_{g2}}{w_{1} + kw_{2}},$$
(4)

уравнение Дженкеля-Хеуша [19]:

$$T_{g} = w_{1}T_{g1} + w_{2}T_{g2} + B(T_{g2} - T_{g1})w_{1}w_{2},$$
 (5)
уравнение Каучмена [13]:

$$\ln T_g = \frac{\ln T_{g1} + (kw_2 / w_1) \ln T_{g2}}{1 + (kw_2 / w_1)},$$
(6)

где k и B – константы для данной системы. Уравнение (6) получается при делении числителя и знаменателя уравнения (1) на величину $w_1 \Delta C_{p1}$ и введении $k = \Delta C_{p2} / \Delta C_{p1}$.

С помощью уравнений (2–6) мы попытались описать экспериментальные зависимости T_g от состава, приведенные на рис. 3. Было обнаружено, что наиболее корректно (помимо уравнения Каучмена (6)) экспериментальные кривые описываются и с помощью уравнения Гордона–Тейлора. Для проверки обоснованности применения уравнения Гордона–Тейлора нами использована его линеаризованная версия [20]:

$$\lg\left(\frac{T_g - T_{g1}}{T_{g2} - T_g}\right) = \lg k + \lg\left(\frac{w_2}{1 - w_2}\right).$$
(7)

Как видно из рис. 4, все точки зависимости $lg[(T_g - T_{g1})/(T_{g2} - T_g)]$ от $lg(w_2/w_1)$ хорошо укладываются на прямые, а рассчитанные из этих графиков коэффициенты k, равные 0,39 и 0,27 для смесей ПММА с ПУ на основе ОПГ и с ПУ на основе ОТМГ соответственно, близки к средним значениям, рассчитанным из экспериментальных данных. Большее значение



Рис. 4. Зависимость $lg[(\tilde{T}_g - T_{gl})/(T_{g2} - T_g)]$ от $lg(w_2/w_1)$ для разделившихся фаз и межфазной области в смеси ПММА с ПУ на основе ОТМГ (1) и с ПУ на основе ОПГ (2)

коэффициента k для смеси ПММА с ПУ на основе ОПГ свидетельствует о более сильном межмолекулярном взаимодействии ПММА с этим ПУ, чем с ПУ на основе ОТМГ [21].

Для анализа зависимости T_g исследуемых смесей от их состава мы воспользовались еще и уравнением третьей степени, полученным в [21] с учетом предположения, что поверхностные контактные взаимодействия ответственны за конформационную подвижность и распределение свободного объема а, следовательно, вносят вклад в T_g совместимых полимерных смесей. Это уравнение включает два подгоночных параметра k_1 и k_2 , которые связаны с интенсивностью взаимодействия полимер-полимер и влиянием на это взаимодействие ближайшего молекулярного окружения. В работе [22] это уравнение использовано в виде:

$$\frac{T_g - T_{g1}}{\left(T_{g2} - T_{g1}\right)w_{2c}} = \left(1 + k_1\right) - \left(k_1 + k_2\right)w_{2c} + k_2w_{2c}^2, \quad (8)$$

где: $w_{2c} = kw_2/(w_1 + kw_2)$ – скорректированная массовая доля компонента 2 (с более высокой температурой стеклования); k – параметр уравнения Гордона– Тейлора. Параметр k_2 зависит исключительно от влияния изменений в ближайшем окружении бинарных контактов, а k_1 зависит и от влияния изменений в ближайшем окружении бинарных контактов, и от разности вкладов гетеро- и соответственных гомомолекулярных взаимодействий в T_g смеси.

При аддитивности объема $k_1 = 0$ и $k_2 = 0$ (вклад гетеромолекулярных контактов равен среднему вкладу гомомолекулярных контактов ($2E_{12} = E_{11} + E_{22}$), а влияние молекулярного окружения на все контактные взаимодействия однородно, т. е. одинаковое при за-

мене какого-либо соседнего компонента на другой компонент), и уравнение (8) сводится к простой форме:

$$\frac{T_g - T_{g_1}}{(T_{g_2} - T_{g_1})w_{2c}} = 1.$$
 (9)

Графиком зависимости $(T_g - T_{g1})/(T_{g2} - T_{g1})w_{2c}$ от w_{2c} является прямая, параллельная оси абсцисс с ординатой, равной 1. При отклонении от аддитивности объема $(k_1 \neq 1)$ график этой зависимости при $k_2 = 0$ представляет собой прямую линию с наклоном k_1 , а при $k_2 \neq 0$ – кривую.

В работе [22] исследована совместимая система ПММА/поливинилхлорид со специфическими взаимодействиями между компонентами, для которой наблюдалось положительное отклонение зависимости T_g от аддитивности. Авторы показали, что, если параметр k уравнения Гордона–Тейлора, определяемый соотношением:

$$k = \frac{\rho_1 \Delta \alpha_2}{\rho_2 \Delta \alpha_1},\tag{10}$$

где: ρ_i – плотность, а $\Delta \alpha_i$ – разность коэффициентов объемного расширения стеклообразного и каучукоподобного состояний *i*-того компонента, в предположении законности правила Симхи–Бойера $\Delta \alpha_i T_{gi} = 0,113$ (что, кстати, не всегда выполняется [14]) рассчитывать из соотношения:

$$k = \frac{\rho_1 T_{g_1}}{\rho_2 T_{g_2}} = k' \frac{T_{g_1}}{T_{g_2}}, \qquad (11)$$

то зависимость $(T_g - T_{g1})/(T_{g2} - T_{g1})w_{2c}$ от w_{2c} описывается кривой. Такое отклонение композиционной зависимости T_g от представленной уравнением (9), характеризуемое величиной $k = T_{g1}/T_{g2}$ (k' = 1), может быть скомпенсировано соответствующим изменением коэффициента k', определяемого отношением плотностей, и вероятными отклонениями от "универсального" значения константы Симхи–Бойера. Это означает, что возможные специфические взаимодействия могут быть учтены в обычном подгоночном параметре k уравнения Гордона–Тейлора.

Используя рассчитанные из экспериментальных данных значения параметров уравнения Гордона–Тейлора k для исследуемых систем, мы построили для них графики зависимости $(T_g - T_{g1})/(T_{g2} - T_{g1})w_{2c}$ от w_{2c} . Как видно из рис. 5, для обеих смесей (ПММА с ПУ на основе ОПГ и ПММА с ПУ на основе ОТМГ) получены прямые горизонтальные линии с ординатой около 1. Отклонения от 1, т. е. вклад от неаддитивности объема смешения составляет не более 2 % (величина k_1 , определенная из наклона графика этой зависимости, равна примерно –0,02). Эти данные свидетельствуют о том, что уравнение (9) очень хорошо описывает результаты концентрационной зависимо-



Рис. 5. Зависимость $(T_g - T_{gl})/(T_{g2} - T_{gl})w_{2c}$ от w_{2c} для разделившихся фаз и межфазной области в смеси ПММА с ПУ на основе ОТМГ (кружочки) и с ПУ на основе ОПГ (квадраты). Стрелками указан диапазон T_g межфазных областей

сти T_g разделившихся фаз и межфазных слоев при использовании параметров k уравнения Гордона–Тейлора, рассчитанных из экспериментальных данных.

Таким образом, расчет соотношения компонентов

Литература

1. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E.* // Polym. Intern. – 2002. – **51**, № 9. – P. 772–780.

2. Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Нестеров А.Е., Антоненко О.И. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2004. – 46, № 9. – С. 1549–1557.

3. Kosyanchuk L.F., Lipatov Yu.S., Babkina N.V., Yarovaya N.V., Antonenko O.I. // J. Polym. Mater. – 2005. – 21, № 1. – P. 105–114.

4. *Lipatov Yu.S.*, *Kosyanchuk L.F.*, *Nesterov A.E.*, *Antonenko O.I.* // Polym. Intern. – 2003. – **52**, № 5. – P. 664–669.

5. Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И., Маслак Ю.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2010. – **52**, № 5. – С. 868–879.

6. Ігнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф., Нестеров А.С., Ярова Н.В. // Укр. хим. журн. – 2008. – **74**, № 12. – С. 109–113.

7. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuк L.F.* // Composite Interfaces. – 2004. – **11**, № 5-6. – Р. 393–402.

 Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – 102, № 5. – Р. 4646–4651.
 Косянчук Л.Ф., Бабкина Н.В., Яровая Н.В., Антоненко О.И. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 2. – С. 53–60.

10. *Нестеров А.Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. – Киев: Наук. думка, 1988. – 184 с.

в межфазной области на основе данных ДСК показывает, что ее количественный состав практически не зависит ни от соотношения исходных компонентов в формирующихся смесях, ни от количества введенного наполнителя. При этом она обогащена ПММА, содержание которого в среднем в несколько раз (почти в 4 раза для смесей с ПУ на основе ОТМГ и почти в 6 раз для смесей с ПУ на основе ОПГ) превышает содержание ПУ. Установлено, что для каждой из изученных систем, независимо от количества наполнителя, температуры стеклования разделившихся фаз и межфазных областей в зависимости от их состава укладываются на одну кривую, которая может быть описана уравнением Гордона-Тейлора для совместимых полимерных смесей. Также показано, что концентрационные зависимости температур стеклования изученных систем, независимо от химической природы используемого ПУ и количества введенного наполнителя, можно представить в виде одной универсальной прямой при использовании коэффициентов k уравнения Гордона–Тейлора, рассчитанных из экспериментальных данных.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук А.Е. Нестерову за полезное обсуждение результатов работы.

11. *Nesterov A.E., Lipatov Y.S., Ignatova T.D.* // Europ. Polym. J. – 2001. – **37**, № 2. – P. 281–285.

12. Lipatov Y.S., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. // Europ. Polym. J. – 2006. – **42**, № 11. – P. 3102–3107.

13. *Couchman P.R.* // Macromolecules. – 1978. – **11**, № 6. – P. 1156–1161.

14. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Свойства полимеров в блочном состоянии. – Киев: Наук. думка, 1984. – 331 с.

15. *Tsagaropoulos G., Eisenberg A.* // Macromolecules. – 1995. – **28**, № 1. – P. 396–398.

16. *Fox T.G.* // Bull. Amer. Phys. Soc. – 1956. – 1, № 2. – P. 123.

17. Pochan J.M., Beatty C.L., Pochan D.F. // Polymer. – 1979. – **20**, № 7. – P. 879–886.

18. *Gordon M., Taylor J.* // J. Appl. Polym. Chem. – 1952. – **2**, № 9. – P. 493–500.

19. *Kressler J., Kammer H.W., Herzog K., Heyde H. //* Acta Polym. – 1990. – **41**, № 1. – S. 1–5.

20. *De Araujo M.A., Stadler R., Cantow H.-J.* // Polymer. – 1988. – **29**, № 12. – P. 2235–2243.

21. Brekner M.-J., Schneider H.A., Cantow H.-J. // Polymer. – 1988. – **29**, № 1. – P. 78–85.

22. *Shen S., Torkelson J.M.* // Macromolecules. – 1992. – **25**, № 2. – P. 721–728.

Поступила в редакцию 10 октября 2011 г.

Міжфазна область у наповнених сумішах лінійних поліуретанів з поліметилметакрилатом, сформованих *in situ*

Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, Н.В. Ярова, Т.Т. Тодосійчук

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

Методом ДСК досліджені сформовані іп situ наповнені аеросилом суміші ПММА з двома ПУ, синтезованими на основі олігогліколів різної хімічної природи (оліготетраметиленгліколю та олігопропіленгліколю). Показано, що отримані суміші – гетерогенні системи, що складаються з двох фаз, одна з яких збагачена ПММА, а друга – ПУ, і міжфазної області. Розраховано кількісний склад міжфазної області і встановлено, що для всіх досліджених систем вона збагачена ПММА.

Ключові слова: наповнені полімерні суміші, міжфазна область, температура склування, стрибок теплоємності, рівняння Гордона–Тейлора.

Interfacial region in the filled polymer blends of linear polyurethans with poly(methyl methacrylate) formed *in situ*

T.D. Ignatova, L.F. Kosyanchuk, N.V. Yarovaya, T.T. Todosiychuk

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine 48, Kharkivs'ke Chausse, Kyiv, 02160, Ukraine

The blends of PMMA with two PU formed in situ and filled with aerosil have been studied by DSC method. The first PU was synthesized on the base of oligotetramethyleneglycol and the second PU was synthesized on the base of oligopropyleneglycol. It is shown that these blends are heterogeneous systems consisting of two phases and interfacial region. The quantitative composition of interfacial region have been calculated. It is shown that interfacial region for all investigated blends is enriched by PMMA.

Key words: filled polymer blends, interfacial region, glass temperature, increment of heat capacity, the Gordon–Taylor equation.