

Фазова морфологія та властивості послідовних поліуретанбутадієн-поліметилметакрилатних напів-ВПС

О.О. Бровко, Л.М. Сергєєва

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

Досліджено особливості фазової морфології та демпферні й механічні властивості послідовних поліуретанбутадієн-поліметилметакрилатних напів-ВПС. Синтезовано два типи напів-ВПС: напів-1-ВПС на основі лінійного поліметилметакрилату та поліуретанової сітки на основі гідроксилвмісного бутадієнового каучуку; напів-2-ВПС на основі лінійного поліуретанбутадієну та сітчастого кополімеру метилметакрилату та триетилєнєлікольдиметакрилату. В обох напів-ВПС поліуретановий компонент формували першим у розчині метилметакрилату або метилметакрилату та триетилєнєлікольдиметакрилату. Після структурування поліуретанової складової напів-ВПС, використовуючи УФ-випромінювання з довжиною хвилі $\lambda=365$ нм і 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон як ініціатор, проводили радикальну полімеризацію метакрилатного компоненту. За допомогою динамічного механічного аналізу досліджено в'язкопружну поведінку синтезованих напів-ВПС і оцінено їхню морфологію. Показано, що досліджувані напів-ВПС являють собою фазовоподілені системи, а їхні демпферні властивості великою мірою зумовлені хімічною будовою вихідних компонентів напів-ВПС і формуванням у напів-ВПС значної за об'ємною часткою міжфазової області. Встановлено, що кожний з компонентів напів-ВПС відіграє свою притаманну тільки йому роль: метилметакрилатна складова забезпечує відповідний рівень внутрішнього тертя, що зумовлює хороші демпферні характеристики системи в широкому інтервалі температур (частот), уретанбутадієнова складова забезпечує бажані механічні властивості, зокрема міцність при розтягу, та розширює температурний діапазон механічних втрат у бік негативних температур. Використовуючи дані термомодульованої диференційної сканувальної калориметрії та рівняння Фокса, розраховано співвідношення компонентів у міжфазових областях напів-ВПС.

Ключові слова: напів-ВПС, фазова морфологія, демпферні та механічні властивості.

Вступ.

Добре відомо, що послідовність утворення компонентів при синтезі ВПС є одним з основних чинників, що визначає їхню морфологію, мікрофазову структуру та весь комплекс фізико-механічних властивостей [1–3]. Особливу увагу дослідників привертало в'язкопружні властивості ВПС, зокрема здатність розсіювати механічну енергію. Високий рівень дисипації механічної енергії робить матеріали на основі ВПС перспективного і як елемент демпферних систем, позаяк вони здатні ефективно поглинати механічну енергію в широкому діапазоні температур (або частот) [1, 4–10].

Однією з основних причин таких унікальних властивостей є формування у ВПС значної за об'ємною часткою міжфазової або перехідної області [2, 3]. ВПС із такою морфологією формуються або внаслідок значної термодинамічної спорідненості компонентів, або внаслідок їхньої вимушеної сумісності, зумовленої умовами формування. Часто простора міжфазова область формується при отриманні послідовних напів-

ВПС, синтезованих на основі термодинамічно несумісних компонентів [8, 9].

У зв'язку з викладеним, дана робота присвячена синтезу й вивченню фазової морфології та властивостей, зокрема в'язкопружних, послідовних поліуретанбутадієн-поліметилметакрилатних напів-ВПС двох типів. При цьому традиційний олігоєстер або олігоєтер, який використовували при синтезі поліуретану, був замінений на гідроксилвмісний бутадієновий каучук марки СКД-ГТР – олігобутадієнєліколь (ММ 2000).

Експериментальна частина.

Синтезували дві серії послідовних напів-ВПС: напів-1-ВПС і напів-2-ВПС.

Напів-1-ВПС складалася з лінійного поліметилметакрилату (ПММА) та поліуретанбутадієнові сітки (ПУБС). Співвідношення компонентів ПУБС/ПММА в напів-1-ВПС було таким: 70/30; 60/40; 30/70; 20/80 і 15/85. ПММА синтезували способом фотоініційованої радикальної полімеризації. ПУБС утворювалася внаслідок

взаємодії олігобутадієнгликолю, толуїлендізоціанату та триметилпропану.

Напів-2-ВПС, навпаки, склалися з лінійного поліуретанбутадієну (ЛПУБ) та сітчастого кополімеру (ММК) метилметакрилату (ММА) (Aldrich) та триетиленгликольдиметакрилату (ТЕГДМ) (Aldrich) при співвідношенні 85/15. Співвідношення ЛПУБ і кополімеру в напів-2-ВПС було таким: 50/50; 30/70; 25/75; 20/80; 15/85 і 10/90.

Зразки формували в герметичних скляних формах, внутрішня поверхня яких була оброблена антиадгезивом. В обох напів-ВПС уретановий компонент формувався першим у розчині ММА або ММА+ТЕГДМ за кімнатної температури (295–298 К). Реакцію поліуретаноутворення прискорювали, додаючи каталізатор – дибутилдилаурат олова (0,2 % від маси реакційної суміші). В залежності від співвідношення компонентів у напів-ВПС тривалість формування поліуретану коливалась залежно від вмісту уретанової складової у суміші від 24 год (для концентрацій < 30 %) до 48 год (для концентрацій > 30 %). Після структурування поліуретанового компонента, використовуючи ультрафіолетове випромінювання лампи ЛУФ-40 з довжиною хвилі $\lambda=365$ нм, проводили вільно радикальну полімеризацію метакрилатної складової. Як ініціатор радикальної полімеризації використовували 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (Aldrich) (0,5 % від маси реакційної суміші). Тривалість опромінення – 1 год. Зразки отримували у формі плівок завтовшки $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ м.

Властивості й фазову морфологію синтезованих напів-ВПС досліджували, використовуючи метод динамічного механічного аналізу (ДМА), диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) і сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). В'язкопружні властивості вивчали за допомогою динамічного механічного аналізатора Q 800 (TA Instruments, Inc.). Частота синусоїдального навантаження становила 10 Гц, температурний інтервал вимірювання – 173–473 К, а швидкість нагрівання – $1^\circ/\text{хв}$. Калориметричні дослідження проводили на диференційному сканувальному калориметрі TM-DSC Q2000 (TA Instruments, Inc.). Температурний інтервал вимірювання становив 153–573 К. Швидкість нагрівання становила $3^\circ/\text{хв}$. Морфологію синтезованих напів-2-ВПС досліджували, використовуючи сканувальний електронний мікроскоп JEOL JSM 6060 LA (Японія). Вивчали морфологію поверхні крихкого руйнування зразків (у скрапленому азоті). Щоб уникнути накопичення електростатичного заряду та покращити якість зображення (роздільну здатність) на поверхню зразків напилювали золото.

Міцність зразків напів-ВПС при розриві визначали за стандартом ISO 527-2:2012 на розривній машині 2167 P-5 за швидкості пересування активного затискувача 50 мм/хв. Довжина робочої зони зразка становила 30 мм.

Густина зразків напів-ВПС визначали методом гідростатичного зважування.

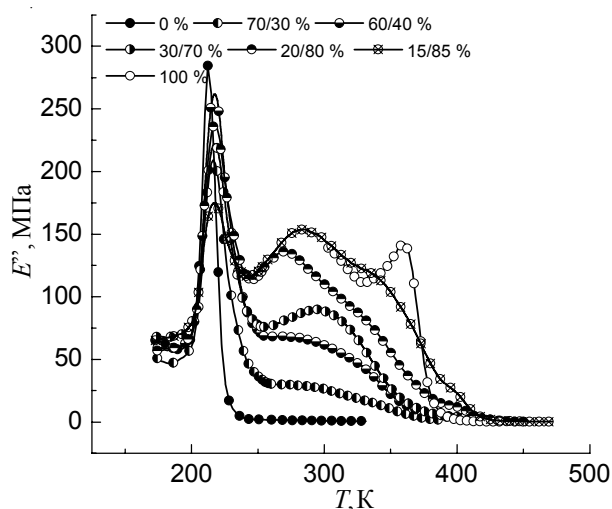


Рис. 1. Температурні залежності модуля втрат для зразків напів-1-ВПС із різним співвідношенням ПУБС/ПММА

Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 наведено температурні залежності модуля втрат для напів-1-ВПС різного складу, з яких випливає, що, по-перше, отримані напів-1-ВПС являють собою фазоворозділені системи, на що вказує наявність двох релаксаційних переходів, які відповідають температурам склування вихідних компонентів; по-друге, в даних напів-ВПС формується значна за об'ємом міжфазова область. Тому зразки, в яких така область утворилась, можуть ефективно поглинати механічну енергію в значному інтервалі температур.

Отже, якщо за інтегральну міру здатності поглинати системою механічну енергію брати площу S під кривою залежності $E''-T(S_{E''-T})$, тоді з рис. 1 і табл. 1 випливає, що найбільшими значеннями $S_{E''-T}$, а отже кращими демпферними властивостями, характеризуються напів-1-ВПС, у яких вміст пліметилметакрилату

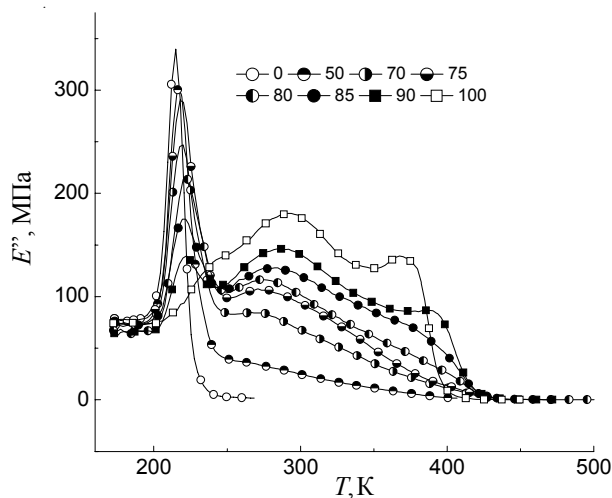


Рис. 2. Температурні залежності модуля втрат для зразків напів-2-ВПС із різним співвідношенням ЛПУБ/ПММА

Таблиця 1. Значення $S_{E''-T}$ для напів-1-ВПС та напів-2-ВПС

Напів-1-ВПС											
ПУБС/ ПММА	100/0	90/10	80/20	70/30	50/50	40/60	30/70	20/80	15/85	10/90	0/100
$S_{E''-T}$, МПа·К	3141	3957	4260	4364	5888	8525	8461	13605	16577	15712	15319
T_n/T_k	189/231	182/236	190/245	183/365	189/369	174/365	174/374	174/419	173/417	172/404	196/387
ΔT , К	42	54	55	182	180	192	200	245	244	232	191
Напів-2-ВПС											
ПУБЛ/ ПММК	100/0	-	-	70/30	50/50	30/70	25/75	20/80	15/85	10/90	0/100
$S_{E''-T}$, МПа·К	4192	-	-	1253	4409	7073	10167	11370	13294	15172	18209
T_n/T_k , К	191/234	-	-	192/251	174/246	173/422	173/427	172/423	185/427	189/426	199/405
ΔT , К	43	-	-	59	72	249	254	251	242	237	206

* T_n, T_k – температури початку й кінця області на кривій механічних втрат $E''-T$;

** ΔT – ширина температурної області, охопленої температурними переходами ПУБЛ і ПММК.

перевищує 40 % ваг.

Аналогічні наведеним вище залежності отримано також для напів-2-ВПС (рис. 2). З рисунків та даних, наведених у табл. 1, видно, що найліпші демпферні властивості демонструють композиції з великим вмістом метилметакрилатної складової. Значний внесок даного компонента у демпферні характеристики досліджуваних напів-ВПС, зумовлено особливостями його хімічної будови та релаксаційними процесами, які в ньому відбуваються, а саме наявністю двох релаксаційних переходів: α -перехід (область температур 350–400 К) та β -перехід (область температур 250–350 К) (рис. 2).

Роль поліуретанбутадієнової складової полягає у поліпшенні механічних властивостей та розширенні температурної області з підвищеним рівнем розсіювання механічної енергії у бік негативних температур внаслідок формування своєї власної фази та, ймовірно, міжфазової області, яка має більш пухку упаковку порівняно з фазами вихідних компонентів [1–3].

На рис. 3 наведено залежності густини напів-1-ВПС і напів-2-ВПС відповідно. Для обох типів напів-ВПС, при

певному співвідношенні вихідних компонентів, спостерігаємо відхилення значень густини від обчислених за адитивною схемою, а саме їх зменшення. Як видно, для напів-1-ВПС найбільше відхилення спостерігаємо для композицій із переважним вмістом метакрилатної складової. Натомість для напів-2-ВПС найбільше відхилення значень густини мають системи середніх складів, а також такі, що переважно складаються з поліуретанбутадієну. Отже, можна стверджувати, що зроблене вище припущення щодо формування пухких перехідних міжфазових шарів у таких напів-ВПС справедливе. Водночас напів-ВПС із переважним вмістом сітчастого компонента демонструють значення густини, які збігаються зі значеннями, обчисленими за правилом адитивності.

У циклі робіт Д. Горстона та інш. [11–15] було запропоновано методику обчислення даних ДСК, яка дає змогу проводити більш детальний аналіз фазової морфології фазоворозділених полімерних композитів за аналогією з сумішами лінійних полімерів або ВПС.

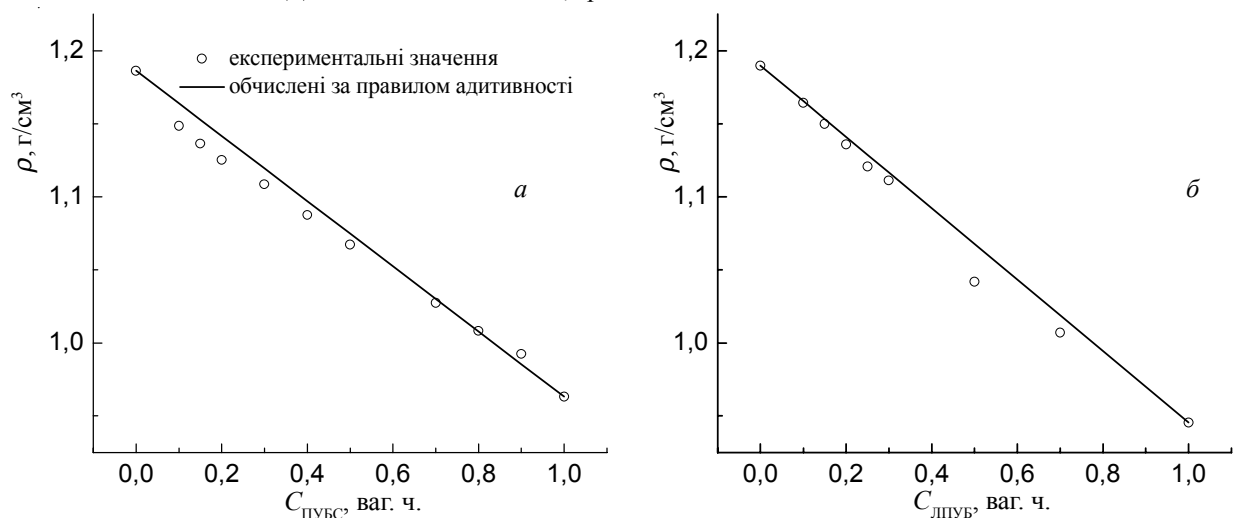


Рис. 3. Залежність густини напів-1-ВПС (а) і напів-2-ВПС від складу (б)

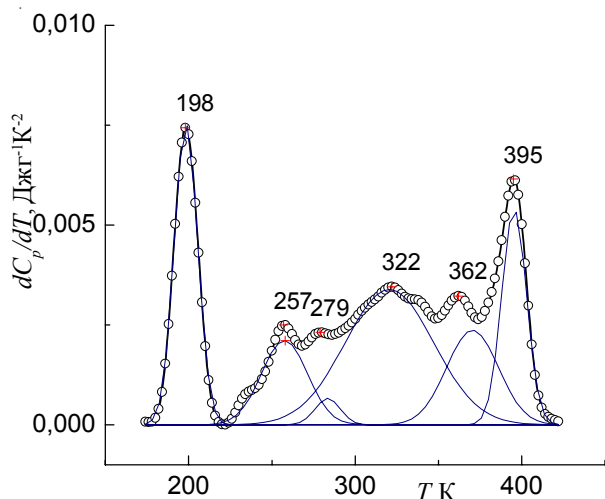


Рис. 4. Температурні залежності dC_p/dT для напів-1-ВПС, що містить 40 % ваг. ПУБС

На рис. 4. наведено залежність dC_p/dT для напів-1-ВПС, на якій спостерігаємо шість піків. Два з них, за температури 198 та 395 К, відповідають ПУБС і ПММА. Решта піків, що розташовані між двома згаданими, вказують на наявність морфологічних структур, які можна розглядати як міжфазові області. Ці області складаються зі структурних елементів вихідних компонентів. Залежно від «наближеності» до однієї з основних фаз,

утворених ПУБС або ПММА, вони збагачені тим чи тим полімером і можуть розглядатися як такі, що в них компоненти напів-ВПС змішуються на молекулярному рівні, тобто є термодинамічно сумісними.

Так, можна припустити, що пік із максимумом за $T=257$ К відповідає міжфазовій області, збагаченій поліуретанбутадієною складовою, а пік за $T=362$ К, навпаки, – метилметакрилатною. Розташований посередині пік за $T=322$ К логічно пов'язати з областю, в якій співвідношення компонентів сумірне. Але як показав аналіз отриманих результатів, таке припущення не є вірним.

В табл. 2 та 3 наведено параметри отримані та обчислені за аналізами даних ДСК для обох досліджуваних типів напів-ВПС. Співвідношення компонентів в міжфазових областях та областях з переважних вмістом одного з вихідних компонентів обчислювали за рівнянням Фокса [16, 17]:

$$\frac{1}{T_{\max}} = \frac{m_1}{T_1} + \frac{m_2}{T_2},$$

де: T_{\max} – температура склування суміші вихідних компонентів; m_1, m_2 і T_1, T_2 – вагові частки та температури склування вихідних компонентів відповідно. Аналізуючи дані, які відносяться до наведеної на рис. 5 залежності, бачимо, що фаза ПММА не містить включень ПУБС, а остання складається приблизно з 94 % ПУБС

Таблиця 2. Фазовий склад основних компонентів та міжфазових областей напів-1-ВПС залежно від вмісту ПУБС

№ піка	T_{\max}	$m_{\text{ПУБС}}$	$m_{\text{ПММА}}$	$S_{\text{піка}}, ???$	$S_{\text{піка}}, \%$
10 % ПУБС					
1	250,23	0,5472	0,4528	0,08669	15,50446
2	281,55	0,38111	0,61889	0,04204	7,51909
3	326,73	0,19763	0,80237	0,25184	45,04301
4	383,29	0,0289	0,9711	0,17854	31,93289
15 % ПУБС					
1	192,00	1	0	0,04849	8,25261
2	268,68	0,44467	0,55533	0,15122	25,73432
3	329,35	0,18853	0,81147	0,20819	35,42936
4	390,83	0,01009	0,98991	0,17972	30,58439
20% ПУБС					
1	201,65	0,90688	0,09312	0,03272	6,23383
2	246,05	0,57256	0,42744	0,0207	3,94394
3	266,39	0,45663	0,54337	0,04434	8,44883
4	327,3	0,19564	0,80436	0,25592	48,76246
5	387,14	0,0192	0,9808	0,13843	26,37616
40 % ПУБС					
1	198,43	0,93695	0,06305	0,13257	20,80835
2	257,52	0,50493	0,49507	0,0732	11,48893
3	283,47	0,37213	0,62787	0,01242	1,94977
4	320,52	0,21978	0,78022	0,22582	35,44499
5	370,41	0,06279	0,93721	0,09229	14,48642
6	395,0	0	1,0	0,1008	15,82169
50 % ПУБС					
1	215,92	0,78444	0,21556	0,02134	3,90576

Продовження табл. 2

2	260,8	0,48669	0,51331	0,20856	38,16285
3	306,57	0,27282	0,72718	0,15192	27,79872
4	332,49	0,17782	0,82218	0,09782	17,89899
5	353,85	0,10999	0,89001	0,06694	12,24886
70 % ПУБС					
1	201,46	0,90863	0,09137	0,101	28,25175
2	259,3	0,49497	0,50503	0,06434	17,99748
3	305,73	0,27617	0,72383	0,06191	17,31664
4	340,95	0,14994	0,85006	0,02049	5,73119
5	363,47	0,08205	0,91795	0,10977	30,7049
80 % ПУБС					
1	200,96	0,91324	0,08676	0,23879	32,73652
2	273,14	0,42197	0,57803	0,2922	40,05868
3	323,39	0,20944	0,79056	0,01492	2,04543
4	347,62	0,12891	0,87109	0,18352	25,15937

Таблиця 3. Фазовий склад основних компонентів та міжфазових областей напів-2-ВПС залежно від вмісту ЛПУБ

№ піка	T_{\max}	$m_{\text{ПУБЛ}}$	$m_{\text{ПММК}}$	$S_{\text{піка, ???}}$	$S_{\text{піка, \%}}$
10 % ЛПУБ					
1	247,82	0,57549	0,42451	0,08456	7,7322
2	320,84	0,23591	0,76409	0,68689	62,80654
3	387,3	0,03815	0,96185	0,32221	29,46162
15 % ЛПУБ					
1	192,93	1	0	0,0176	2,64022
2	252,6	0,54726	0,45274	0,07909	11,86406
3	280,65	0,40095	0,59905	0,06927	10,39198
4	326,85	0,21472	0,78528	0,22984	34,47893
5	371,44	0,07891	0,92109	0,10474	15,71234
6	395,13	0,01923	0,98077	0,16607	24,91262
20% ЛПУБ					
1	201,19	0,92131	0,09312	0,07869	3,35444
2	258,83	0,51203	0,42744	0,48797	17,75551
3	329,02	0,20726	0,54337	0,79274	46,41545
4	364,64	0,09748	0,80436	0,90252	4,40047
5	397,79	0,01297	0,9808	0,98703	22,25289
25 % ЛПУБ					
1	202,07	0,91331	0,08669	0,10928	16,39339
2	258,83	0,51203	0,48797	0,258	38,70329
3	297,92	0,32458	0,67542	0,05317	7,97633
4	332,87	0,19426	0,80574	0,07755	11,63349
5	370,71	0,08088	0,91912	0,13789	20,68526
6	399,97	0,00791	0,99209	0,14196	21,29581
30 % ЛПУБ					
1	197,07	0,95974	0,04026	0,06136	9,20433
2	257,34	0,5203	0,4797	0,05356	8,03468
3	293,42	0,34361	0,65639	0,04726	7,09005
4	340,63	0,16896	0,83104	0,13404	20,10771
5	401,83	0,00363	0,99637	0,10979	16,4699
50 % ЛПУБ					
1	199,03	0,94126	0,05874	0,15359	23,04046
2	255,62	0,52997	0,47003	0,04132	6,19898
3	300,82	0,31261	0,68739	0,08071	12,10708
4	375,13	0,06912	0,93088	0,1028	15,42131
5	403,42	0	1	0,01411	2,11713

Продовження табл. 3

70 % ЛПУБ					
1	201,63	0,9173	0,0827	0,17302	25,95521
2	259,8	0,50669	0,49331	0,06323	9,48486
3	337,34	0,17954	0,82046	0,30354	45,53487
4	363,01	0,10203	0,89797	0,00816	1,22398
5	387,19	0,03842	0,96158	0,02374	3,5607

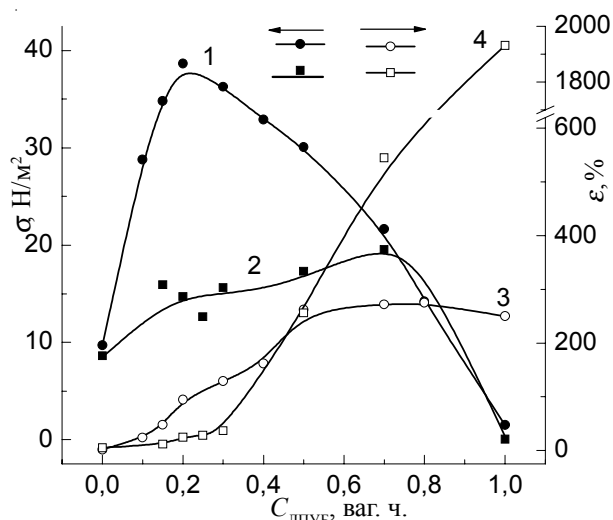


Рис. 5. Механічні властивості зразків напів-ВПС: 1, 2 – руйнівна міцність; 3, 4 – відносне подовження при розтягненні напів-1-ВПС і напів-2-ВПС відповідно

та з 6 % ПММА. Найближча до поліуретанової фази міжфазова область являє собою суміш рівних часток складових, а в області, яка відповідає піку з максимумом за $T = 322 \text{ K}$ (в табл. 2 $T = 320,5 \text{ K}$), що суперечить зробленому вище припущенню, співвідношення ПУБС/ПММА=0,22/0,78.

Загалом, як впливає з табл. 2, співвідношенням компонентів, близьким до 1/1, характеризується міжфазова область, що межує з фазою ПУБС. При наближенні вздовж температурної шкали до фази ПММА частка поліуретанбутадієнової складової в міжфазовій області різко зменшується. Таку саму тенденцію можна спостерігати, аналізуючи дані для напів-2-ВПС, табл. 3.

Було досліджено також міцнісні властивості синтезованих напів-ВПС. На рис. 5 наведено залежності міцності при розтягуванні та відносного подовження від складу досліджених напів-ВПС. З рисунка випливає, що для напів-1-ВПС залежність «міцність–склад» є екстремальною: при співвідношенні ПММА/ПУБС = 80/20 спостерігаємо найбільше значення, яке в 4 рази перевищує значення вихідного ПММА. При цьому, коли вміст ПУБС у напів-ВПС перевищує 50 %, відносне подовження для даної напів-ВПС залишається практично сталим і дорівнює такому для вихідної ПУБС, тобто приблизно 250 %. Такий характер зміни відносного подовження зі зміною складу напів-1-ВПС дає

підстави припустити, що при співвідношенні компонентів 50/50 ПММА фаза втрачає свою неперервність, стає дисперсною, а ПУБС починає відігравати роль матриці. На це вказує й різке падіння міцності зразків напів-1-ВПС. Доцільно припустити, що в системі відбувається обернення фаз [18].

На відміну від напів-1-ВПС, для якої зростання відносного подовження корелювало зі збільшенням вмісту ПУБС, у напів-2-ВПС за вмісту ЛПУБ понад 30 % спостерігаємо значне зростання цього параметра.

За допомогою методу СЕМ досліджували поверхні руйнування серії зразків напів-1-ВПС, зображення яких наведено на рис. 6. З рисунка видно, що характер руйнування вихідних компонентів напів-ВПС – ПУБС та ПММА значно відрізняються. Для ПММА поверхня руйнування типова для жорстких полімерів-пластиків, руйнування яких має крихкий характер. Натомість поверхня руйнування ПУБС є типовою для еластомерів. Водночас морфологія поверхні руйнування зразків напів-ВПС відповідає такій для фазоворозділених систем, у яких формується значна за обсягом міжфазова область. На це вказує відсутність морфологічних утворень, які можна було б ідентифікувати як фази вихідних ПУБС і ПММА. Отже, аналіз отриманих зображень поверхні руйнування (в скрапленому азоті) підтвердив висновок про формування в досліджуваних напів-ВПС значної за об'ємом міжфазової області.

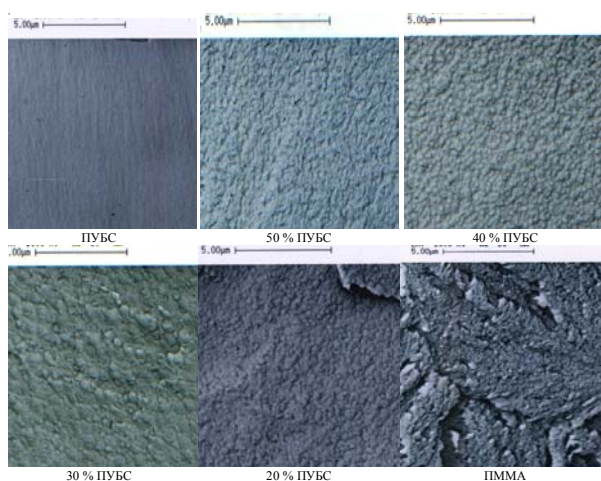


Рис. 6. Мікрофотографічні зображення поверхні руйнування зразків напів-2-ВПС, отримані за допомогою СЕМ

Висновки.

Таким чином, отримані експериментальні дані та результати їх аналізу, дають змогу зробити висновок, що синтезовані й досліджені напів-ВПС є фазовоподіленими системами, які характеризуються наявністю значної міжфазової області та можуть розглядатися як перспективні елементи демпферних систем.

Встановлено, що кожний із компонентів напів-ВПС відіграє свою притаманну тільки йому роль: метилметакрилатна складова забезпечує відповідний рівень

внутрішнього тертя, що обумовлює хороші демпферні характеристики системи в широкому інтервалі температур (частот), уретанбутадієнова складова забезпечує бажані механічні властивості, зокрема міцність при розтягу, та розширює температурний діапазон механічних втрат у бік негативних температур.

Показано також, що сформована у напів-ВПС міжфазова область неоднорідна за складом, який змінюється залежно від віддаленості від областей з переважним вмістом вихідних ПУБ або ПММА.

Література

1. *Lipatov Yu. C., Sergeyeva L.M.* Interpenetrating polymer networks. Kyiv: Naukova Dumka, 1979: 160.
2. *Sperling L. H.* Interpenetrating polymer networks and related materials. New York: Plenum, 1981: 155.
3. *Lipatov Yu. S.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001: 326.
4. *Brovko A.A., Sergeyeva L.M., Karabanova L.V., Gorbach L.A.* Gradient IPNs based on polyurethane and copolymer of butylmethacrylate and oligocarbonatmethacrylate, Ukraine Chemistry J. (Rus), 1995, **61**, No 2:58–64.
5. *Qin C.L., Zhao D.Y., Bai X.D., Zhang X.G., Zhang B., Jin Z., Niu H.J.* Vibration damping properties of gradient polyurethane/vinyl ester resin interpenetrating polymer network, Materials Chemistry and Physics, 2006, **97**:517–524.
6. *Wang Tingmei, Chen Shoubing, Wang Qihua, Pei Xianqiang.* Damping analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites filled with short carbon fiber and micro hollow glass bead, Materials and Design, 2010, **31**:3810–3815.
7. *Qin Chuan-L., Cai Wei-Min, Cai Jun, Tang Dong-Yan, Zhang Ju-Sheng, Qin Mei.* Damping properties and morphology of polyurethane/vinyl ester resin interpenetrating polymer network, Mater. Chem. & Phys., 2004, Vol. **85**, No2-3: 402–409.
8. *Marinovic S., Popovic I., Dunjic B., Tasic S., Bozic B., Jovanovic D.* The influence of different components on interpenetrating polymer network's (IPN's) characteristics as automotive top coats, Progress in Organic Coatings, 2010, **68**:293–298.
9. *Phewphong Pakpum, Saeoui Pongdhorn, Sirisinha Chakrit.* The use of dynamic mechanical thermal analysis technique for determining an uneven distribution of precipitated silica in CPE/NR blends, Polymer Testing, 2008, **27**:873–880.
10. *Kumar Patel Rabindra, Bhattacharya Bishakh, Basu Sumit.* A finite element based investigation on obtaining high material damping over a large frequency range in viscoelastic composites // Journal of Sound and Vibration, 2007, **303**: 753–766.
11. *Hourston D. J., Song M., Hammiche A., Pollock H. M., Reading M.* Modulated differential scanning calorimetry: 6. Thermal characterization of multicomponent polymers and interfaces Polymer, 1997, Vol. **38**, No.1:1-7.
12. *Song M., Hourston D.J., Schafer F.-U., Pollock H.M., Hammiche A.* Modulated differential scanning calorimetry: XVI. Degree of mixing in interpenetrating polymer networks. Thermochimia Acta, 1998, Vol. **315**: 25–32.
13. *Hourston D. J., Song M., Schafer F.-U., Pollock H. M., Hammiche A.* Temperature Differential Scanning Calorimetry: 15. Crosslinking in Polyurethane - Poly(ethyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks, Polymer, 1999, **40**: 4767-4775, ISSN: 0032-3861.
14. *Song M., Hourston D. J., Reading M., Pollock H. M., Hammiche A. J.* Modulated Differential Scanning Calorimetry Analysis of Interphases in Multi-Component Polymer Materials, Therm. Analys. and Calorim. 1999, **56**: 991 – 1004.
15. *Song Mo, Hourston D. J., Schafer F. U.* A Study of the Morphology of Polyurethane-Polystyrene Interpenetrating Polymer Networks by Means of Small Angle X-ray Scattering, Modulated-Temperature Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Thermal Analysis Techniques, J. Appl. Polym. Sci., 2001, **79**: 1958 – 1964. ISSN: 0021-8995.
16. *Fox T.G.* Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, Bull. Am. Phys. Soc., 1956, **1**:123-125.
17. *Brostow Witold, Chiu Rachel, Kalogeras Ioannis M., Vassilikou-Dova Aglaia.* Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers, Materials Letters, 2008, **62**: 3152–3155.
18. *Brovko O.O.* Phase inversion within binary phase separated polymer systems, Polymer Journal (Ukr). 2007, **29**, No 2: 83-98.

Надійшла до редакції ??? 2016р.

Фазовая морфология и свойства последовательных полиуретанбутадиен-полиметилметакрилатных полу-ВПС

А.А. Бровко, Л.М. Сергеева

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

Исследованы фазовая морфология, демпферные и механические свойства последовательных полиуретанбутадиен-полиметилметакрилатных полу-ВПС. Синтезировали два типа полу-ВПС: полу-1-ВПС на основе линейного полиметилметакрилата и полиуретановой сетки на основе гидроксилсодержащего бутадиенового каучука; полу-2-ВПС на основе линейного полиуретанбутадиена и сетчатого метилметакрилатного сополимера метилметакрилата и триэтиленгликольдиметакрилата. В обоих полу-ВПС полиуретановый компонент формировался первым в растворе метилметакрилата или метилметакрилата и триэтиленгликольдиметакрилата. После структурирования полиуретановой составляющей полу-ВПС, применяя УФ-излучение с длиной волны $\lambda=365$ нм и используя 2,2-диметокси-2-фенилацетифенон как инициатор, проводили радикальную полимеризацию метакрилового компонента. С помощью динамического механического анализа (ДМА) изучали вязкоупругое поведение синтезированных полу-ВПС и оценивали их морфологию. Показано, что хорошие демпферные свойства исследованных полу-ВПС в большей мере обусловлены природой их исходных компонентов и формированием в полу-ВПС значительной по объему межфазной области. Используя данные ДСК и уравнение Фокса, рассчитаны соотношения компонентов в межфазных областях полу-ВПС.

Ключевые слова: полу-ВПС, фазовая морфология, демпферные и механические свойства.

Phase morphology and properties of sequential polyurethane butadiene – polymethylmethacrylate semi-IPNs

O.O. Brovko, L.M. Sergeeva

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

Phase morphology and damping and mechanical properties of sequential polyurethane butadiene – polymethylmethacrylate semi-IPNs were studied. Two types of semi IPNs: semi-1-IPNs based on linear polymethylmethacrylate and cross-linked polyurethane butadiene synthesized from hydroxyl-containing butadiene rubber, diisocyanate, and trimethylolpropane; and semi-2-IPNs based on linear polyurethane butadiene and cross-linked copolymer of methylmethacrylate and triethylene glycol dimethacrylate were synthesized. Polyurethane component of both semi-IPNs was formed first in methylmethacrylate or in blend of methylmethacrylate and triethylene glycol dimethacrylate. After the structuring of polyurethane component by using ultraviolet irradiation of wave length $\lambda=365$ nm and 2, 2-dimethoxy-2-phenylacetophenone as an initiator the free-radical polymerization of methacrylic one was carried out. Viscoelastic behavior of IPNs synthesized was studied by dynamical mechanical analysis (DMA). Using the obtained DMA data their morphologies were estimated as well. Semi-IPNs studied were shown to be phase separated systems and their damping properties to depend to a large extent on both chemical structure of their initial components and formation in semi-IPNs considerable by volume an interphase area. It was found that every of the semi-IPN components plays their own specific role: so, (methyl)methacrylate component provides appropriate level of internal friction that sets conditions for good damping properties in the broad range of temperatures (or frequencies) and urethane butadiene one does desirable mechanical properties in particular tensile strength and expands negative temperature range of mechanical loss. Using the thermomodulate differential scanning calorimetry data and Fox's equation the component rations within IPNs interphase areas were calculated.

Key words: Semi-IPNs, phase morphology, damping and mechanical properties.