

УДК 541.64:678.06

## Вязкоупругие свойства полиметилметакрилата, модифицированного полиуретаном с разной молекулярной массой олигоэфирного блока

Н.В. Бабкина, О.И. Антоненко, Л.Ф. Косянчук

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

*Исследованы вязкоупругие свойства сетчатых полиуретанов (ПУ) на основе олигодидеиленгликолядицината (ОДА) с молекулярной массой (ММ) 800, 1500 и 2500, а также полиметилметакрилата (ПММА), модифицированного полиуретаном (ПУ), с соответствующими значениями ММ ОДА. Установлено, что смесь ПММА/ПУ с соотношением компонентов 70/30 % мас. является двухфазной полимерной системой с явно выраженной межфазной областью, относительное содержание и состав которой зависят от ММ ОДА. Показано, что для сетчатого ПУ при увеличении ММ ОДА происходит пропорциональное уменьшение температуры стеклования, однако для смеси ПММА/ПУ такая закономерность отсутствует. Из анализа вязкоупругих функций для ПММА, модифицированного ПУ с разной ММ ОДА, следует, что вязкоупругие характеристики, степень фазового разделения в системе и ее фазовая структура в значительной степени определяются ММ олигоэфирного блока, что, как предполагается, обусловлено изменением вязкости исходной реакционной системы и кинетических условий формирования смеси.*

**Ключевые слова:** модифицированный полиметилметакрилат, полиуретан, молекулярная масса олигоэфирного блока, вязкоупругие свойства, межфазная область, степень сегрегации.

### Введение.

Создание гетерогенных многокомпонентных систем путем модификации полимерной матрицы добавками другого полимера является перспективным способом получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) со свойствами от усиленных эластомеров до ударопрочных пластиков. Так, для усиления физико-механических свойств, в частности ударопрочности, одного из наиболее распространенных пластиков – полиметилметакрилата (ПММА), в него вводят эластомерные латексы (каучуки) [1–3]. Изучение радикальной полимеризации метакриловых мономеров в присутствии растворенных в них полиуретановых и фторкаучуков (мономер является их активным растворителем) показало, что наличие каучуковой составляющей улучшает тепло- и износостойкость композиционных материалов [4, 5].

Значительный научно-практический интерес также представляет использование уретановых эластомеров для создания износ-, масло- и бензостойких, а также ударопрочных композитов [6–9]. Специфические свойства таких материалов обусловлены образованием взаимосвязанных структур определенной степени дисперсности с межфазной областью, где уровень адгезии между компонентами обусловлен стабильными

переплетениями, которые образуются вследствие как химических, так и физических сшивок в процессе одновременного либо последовательного формирования компонентов.

Известно, что полиуретаны (ПУ) в зависимости от их химического строения отличаются различной гибкостью полимерной цепи, что представляет возможность получения на их основе различных полимерных материалов от термопластов до эластомеров [10]. Использование при синтезе ПУ олигомерных гликолей различной химической природы и строения, а также ММ позволяет в широком диапазоне варьировать свойства как ПУ, так и полимерных смесей, содержащих ПУ в качестве одной из составляющих [11]. Установлено, что от величины ММ олигоэфирного блока ПУ зависит скорость реакции образования компонентов смеси ПММА/ПУ, что обусловлено изменением исходной вязкости системы [12]. Нарастание вязкости в процессе *in situ* формирования смеси ПММА/ПУ приводит к фиксации определенной структурной морфологии, возникающей на этапе фазового разделения, что обуславливает конечные физико-механические свойства композиции.

Данная работа посвящена изучению вязкоупругих

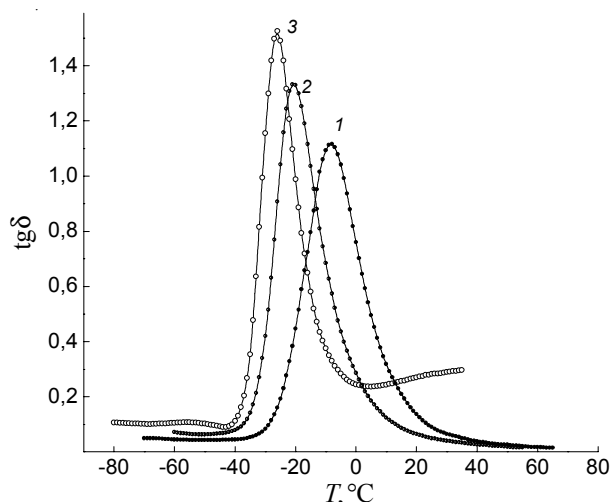


Рис. 1. Температурные зависимости механических потерь для ПУ с ММ ОДА 800 (1); 1500 (2) и 2500 (3)

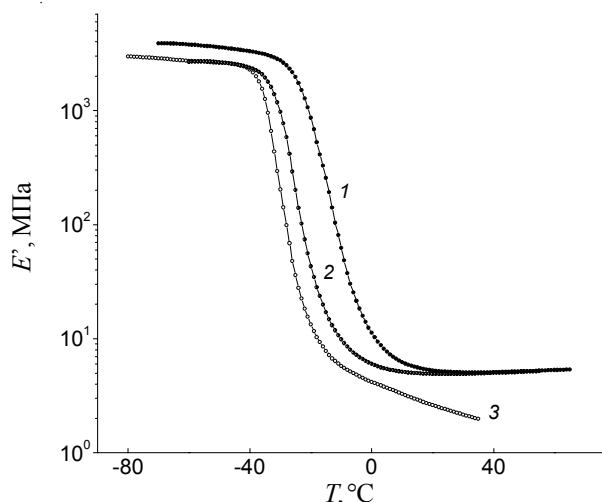


Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости для ПУ с ММ ОДА 800 (1); 1500 (2) и 2500 (3)

свойств и фазовой структуры ПММА, модифицированного сетчатыми ПУ, отличающимися молекулярной массой олигоэфирного блока.

#### Экспериментальная часть.

Объектами исследования служили ПММА, сетчатые ПУ на основе олигодизэтиленгликольадипаната (ОДА) разной молекулярной массы (800, 1500 и 2500) и их смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. Сшитые ПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе ОДА и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), взятых в соотношении 1:2, и сшивателя цепи – триметилпропана (ТМП), взятого в эквимольном количестве к макродиизоцианату. Пленки получали на стеклянных подложках. Отверждение проходило при  $T = 60^\circ\text{C}$  в течение 8–10 ч до полного исчерпания диизоцианатных групп, что контролировали методом ИК-спектроскопии.

Для получения полимерных смесей ПММА/ПУ в готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество метилметакрилата (ММА) с растворенным в нем инициатором (динитрилом азобисизомаасляной кислоты, концентрация 0,01 моль/л). Совместные реакции полиприсоединения (образование ПУ) и свободнорадикальной полимеризации ММА проводили при

$T = 60^\circ\text{C}$ . Пленки получали между стеклами на лавсановой подложке с использованием герметических ограничителей до полного исчезновения реакционно-способных групп, которое контролировалось методом ИК-спектроскопии.

Вязкоупругие свойства ПММА, сетчатых ПУ и смесей ПММА/ПУ исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе TA Instruments DMA Q800 в режиме растяжения в интервале температур от  $-70$  до  $+220^\circ\text{C}$ . Измерения тангенса механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) и динамического модуля упругости ( $E'$ ) проводили в режиме вынужденных синусоидальных колебаний с частотой 10 Гц при скорости нагрева 3 град/мин. Значения температуры стеклования ( $T_g$ ) определяли из температурных зависимостей механических потерь по положению максимума  $\text{tg}\delta$ . Значения  $E'$  при  $T = 25^\circ\text{C}$  ( $E'_{T=25^\circ\text{C}}$ ) и в области равновесного высокоэластического состояния ( $E'_{\text{высок}}$ ) определяли из температурных зависимостей  $E'$ . Для оценки уровня микрофазового разделения использовали аналитическое выражение для расчета степени сегрегации  $\alpha$  по параметрам релаксационных максимумов в двухфазных полимерных системах [13].

Таблица 1. Вязкоупругие характеристики ПММА, ПУ и ПММА, модифицированного 30 % мас. ПУ с разной молекулярной массой полиэфирного блока

Состав ПММА/ПУ, % мас.	ММ ОДА	$T_g, ^\circ\text{C}$ ПММА	МФО		$T_g, ^\circ\text{C}$ ПУ	$E'_{T=25^\circ\text{C}}, \text{МПа}$	$E'_{\text{высок}}, \text{МПа}$	$\alpha$
			$T_g, ^\circ\text{C}$	Состав ПММА/ПУ				
100/0	-	137	-	-	-	2750	1,70	
0/100	800	-	-	-	-8	5,1	5,1	
0/100	1500	-	-	-	-21	4,9	4,9	
0/100	2500	-	-	-	-26	2,4	2,4	
70/30	800	138	45	0,53 / 0,47	-22	1600	0,87	0,49
70/30	1500	151	95	0,82 / 0,18	-15	760	2,47	0,15
70/30	2500	146	62	0,66 / 0,34	-27	925	0,51	0,36

**Результаты исследования и их обсуждение.**

Влияние ММ олигоэфирного блока на вязкоупругие свойства сетчатого ПУ показано на температурных зависимостях  $\text{tg}\delta$  (рис. 1) и  $E'$  (рис. 2), а в табл. 1 приведены характеристики, определяемые из соответствующих вязкоупругих функций. Показано, что с увеличением ММ ОДА синхронно снижается  $T_c$  сетчатого ПУ (рис. 1, табл. 1), что указывает на повышение сегментальной подвижности вследствие увеличения длины цепи олигоэфирного блока. Также повышение ММ ОДА приводит к уменьшению  $E'$  в области высокоэластичности, которая для исследуемых сетчатых ПУ начинается уже при комнатной температуре (рис. 2, табл. 1). Следует отметить, что для ПУ на основе ОДА с ММ 2500 (ОДА-2500) значение  $E'_{\text{высок}}$  не достигает равновесного значения, и при  $T=25^\circ\text{C}$  в 2 раза ниже, чем для ПУ на основе ОДА с ММ 800 (ОДА-800) и ОДА с ММ 1500 (ОДА-1500). Это свидетельствует о том, что в ПУ на основе ОДА-2500 образуется редкая и дефектная сетка, в то время как при возрастании ММ олигоэфирного блока с 800 до 1500 значение  $E'_{\text{высок}}$  снижается незначительно (табл. 1). Снижение значений  $T_c$  и  $E'_{\text{высок}}$  свидетельствует об уменьшении эффективной плотности сшивки в сетчатом ПУ при повышении ММ олигоэфирного блока [14]. Таким образом, использование ОДА различной молекулярной массы позволяет регулировать топологию ПУ сетки.

Ранее было показано, что фазовая структура ПММА, модифицированного сетчатым ПУ, полученным из макродиизоцианата на основе ОДА с ММ 1500 и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), формируется из двух фаз и квазисовместимой межфазной области (МФО), доля которой увеличивается с повышением содержания ПУ [15]. На рис. 3 приведены температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  для ПММА (кривая 1) и смесей ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. с разной ММ ОДА (кривые 3). Для сравнения также приведены зависимости  $\text{tg}\delta(T)$  для ПУ (кривые 2) с соответствующими ММ олигоэфирного блока. Из температурных зависимостей  $\text{tg}\delta$  следует, что исходный ПММА имеет

основной максимум ( $\alpha$ -переход) с  $T_c=137^\circ\text{C}$  и релаксационный переход в области  $115^\circ\text{C}$  ( $\beta$ -переход), который обычно связывают с вращением групп  $-\text{CH}_2-$  и  $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$  вокруг оси полимерной цепи [16–18]. Для аморфных полимеров сегментальная подвижность в области  $\beta$ -перехода обусловлена возможностью появления набора конфигурационных состояний, которые реализуются через быстрые, некоррелированные вращения наиболее коротких участков цепей, и возникают в случайно распределенных в стекле замороженных флуктуациях плотности [16].

Показано, что независимо от ММ олигоэфирного блока смесь ПММА/ПУ (рис. 3, кривые 3) является двухфазной полимерной системой, о чем свидетельствует наличие двух основных максимумов, соответствующих ПММА и ПУ составляющим, и имеет выраженную межфазную область, которая проявляется повышением уровня механических потерь между основными максимумами. Однако, в отличие от сетчатых ПУ, для смеси ПММА/ПУ при увеличении ММ ОДА не наблюдается определенной закономерности изменения  $T_c$  как для фазы ПУ, так и для фазы ПММА (табл. 1). Показано, что ПММА, модифицированный ПУ на основе ОДА-1500, имеет наиболее высокие значения  $T_c$  для каждой из составляющих фаз и для МФО, а также наименьшую высоту релаксационного перехода для ПММА фазы (рис. 3б). Таким образом, использование ОДА-1500 приводит к формированию смеси ПММА/ПУ с более ограниченной молекулярной подвижностью в каждой из фаз, чем при использовании ОДА-800 и ОДА-2500, что, возможно, обусловлено кинетическими особенностями формирования модифицированного ПММА.

Состав межфазной области в смесях ПММА/ПУ рассчитан по уравнению Фокса [19]:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{p_1}{T_{c1}} + \frac{p_2}{T_{c2}},$$

где:  $T_c$  – температура стеклования МФО;  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  – температуры стеклования исходных компонентов

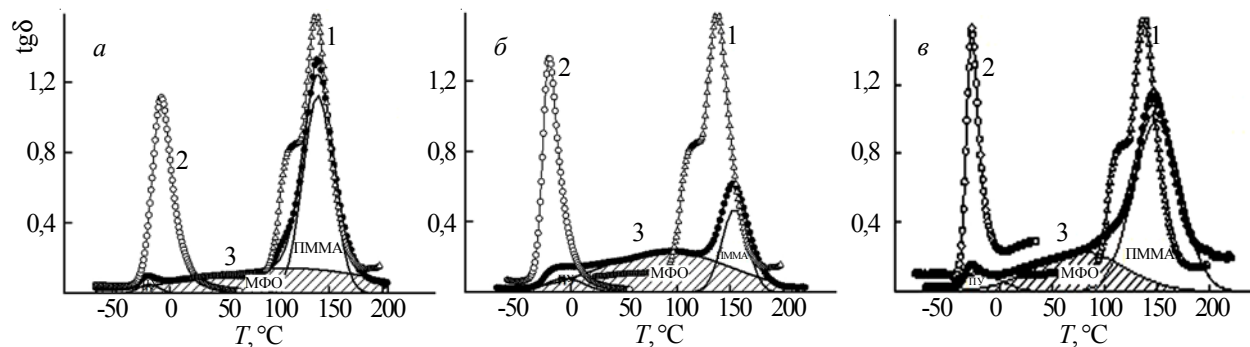


Рис. 3. Температурные зависимости механических потерь для ПММА (1), ПУ (2) с ММ ОДА 800 (а), 1500 (б), 2500 (в) и ПММА, модифицированного 30 % мас. ПУ (3) с ММ ОДА 800 (а), 1500 (б), 800 (в). Обозначения – экспериментальные кривые, сплошные линии – разложение экспериментальной релаксационной кривой с помощью распределения Гаусса

ПММА и ПУ соответственно;  $p_1$  и  $p_2$  – их массовые доли в МФО.

Из данных табл. 1 видно, что состав МФО в смеси существенным образом зависит от ММ олигоэфирного блока, и при использовании ОДА-1500 в образующейся межфазной области содержится наибольшая доля ПММА и, соответственно, наименьшая доля ПУ.

Для оценки уровня микрофазового разделения в смесях ПММА/ПУ с разной ММ олигоэфирного блока использовано аналитическое выражение, позволяющее по параметрам релаксационных максимумов на зависимости  $\text{tg}\delta(T)$  рассчитать степень сегрегации ( $\alpha$ ) в двухфазной полимерной системе [13]. Степень сегрегации – относительный параметр, значения которого изменяются от 1 для системы с полным фазовым разделением до нуля для совместимой системы, характеризующейся единственной  $T_c$ . В большинстве случаев в процессе формирования двухфазной полимерной системы происходит неполное микрофазовое разделение и образуются системы с частичной совместимостью компонентов.

Расчет  $\alpha$  показал, что с увеличением ММ ОДА от 800 до 1500 более чем в 3 раза уменьшается степень сегрегации для смеси ПММА/ПУ, что указывает на значительное повышение совместимости компонентов в системе. Однако дальнейшее увеличение ММ ОДА до 2500 приводит к увеличению значения  $\alpha$ , что свидетельствует о формировании более фазоразделенной системы. Таким образом, смесь ПММА/ПУ с ММ олигоэфирного блока 1500 характеризуется наибольшей совместимостью компонентов в полимерной системе.

Из температурных зависимостей  $\text{tg}\delta$  также видно, что ПММА, модифицированный ПУ с ММ ОДА-1500, имеет явно выраженный релаксационный переход, соответствующий МФО (рис. 3б, кривая 3). Появление межфазной области между двумя неравновесными фазами является следствием незавершенности фазового разделения [20]. Получение информации о структуре и морфологии МФО является довольно сложной задачей. Нами было предложено оценивать относительную долю МФО в результате разложения экспериментальной релаксационной кривой с помощью распределения Гаусса [21]. Такой способ позволяет описать зависимость  $\text{tg}\delta(T)$  как суперпозицию максимумов, соответствующих отдельным релаксационным процессам. Известно, что значение площади под максимумом механических потерь ( $S$ ) определяется суммарным вкладом различного типа структурных единиц в релаксационный процесс [22]. Таким образом, по результатам динамических механических исследований несовместимых полимерных смесей можно оценить относительную долю МФО, исходя из значения площади под соответствующим релаксационным максимумом ( $S_{\text{МФО}}$ ). Значение ширины максимума на уровне 1/2 от его высоты ( $w$ ) является показателем относительного вклада каждой структурной единицы в

Таблица 2. Значения площади под гауссовым максимумом и параметра  $w$  для ПММА, модифицированного 30 % мас. ПУ с разной молекулярной массой полиэфирного блока

ММ ОДА	$S_{\text{ПММА}}$	$w_{\text{ПММА}}$	$S_{\text{МФО}}$	$w_{\text{МФО}}$	$S_{\text{ПУ}}$	$w_{\text{ПУ}}$
800	40,2	28,4	30,7	169,3	1,28	19,5
1500	14,5	24,4	36,2	123,3	3,65	36,0
2500	55,6	44,7	25,1	83,7	5,47	43,0

релаксационный процесс, который позволяет оценить уровень гетерогенности (неоднородности) фазовой структуры.

Анализ значений  $S$  и  $w$  (табл. 2) показал, что при повышении ММ олигоэфирного блока происходит увеличение относительной доли и неоднородности ПУ фазы в сформированной смеси ПММА/ПУ, однако для фаз ПММА и МФО нет прямой зависимости их содержания от ММ ОДА. Определение  $S_{\text{ПММА}}$  и  $S_{\text{МФО}}$  показало, что ПММА, модифицированный ПУ на основе ОДА-1500, имеет наименьшую долю фазы ПММА и наибольшую долю МФО. При этом фаза ПММА более однородна при ОДА-1500, а при ОДА-2500 ее неоднородность значительно возрастает, о чем свидетельствует повышение значения  $w$ . В то же время с увеличением ММ олигоэфирного блока синхронно уменьшается неоднородность МФО в смеси ПММА/ПУ (табл. 2).

Температурные зависимости  $E'$  для смеси ПММА/ПУ (рис. 4) также указывают на отсутствие симбатности зависимости значений  $E'$  от ММ ОДА. Пологий характер снижения  $E'$  в области высокоэластического состояния (выше  $T = 170$  °С) и низкие значения  $E'_{\text{высок}}$  (табл. 1) свидетельствуют о том, что, независимо от ММ олигоэфирного блока, в смеси

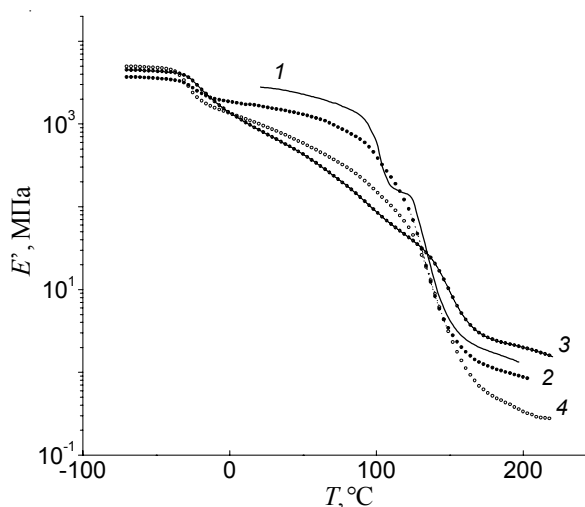


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости для исходного ПММА (1), а также модифицированного 30 % мас. ПУ с ММ ОДА 800 (2); 1500 (3) и 2500 (4)

ПММА/ПУ с соотношением компонентов 70/30 % мас. образуется дефектная сетка химических связей. Однако при ММ ОДА-1500 смесь ПММА/ПУ характеризуется наибольшим значением  $E'_{\text{высок}}$ , которое превышает даже соответствующее значение для исходного ПММА, что, возможно, связано с образованием дополнительных топологических зацеплений. В то же время, при  $T=25^\circ\text{C}$   $E'$  ПММА, модифицированного ПУ на основе ОДА-1500, имеет наиболее низкое значение, что указывает на лучшую эластичность материала.

Таким образом, приведенные выше исследования свидетельствуют о неоднозначном влиянии ММ олигоэфирного блока на структуру и свойства ПММА, модифицированного ПУ. При использовании ОДА с ММ 800, 1500 и 2500 особо можно выделить смесь ПММА/ПУ с ММ ОДА-1500. Такая двухфазная полимерная система характеризуется наибольшим ограничением молекулярной подвижности в каждой из фаз, наиболее низкой степенью сегрегации и наибольшей долей МФО, в составе которой существенно преобладает доля ПММА. Данная смесь характеризуется наибольшей эластичностью при комнатной температуре и имеет более высокие значения  $E'$  в области высокоэластичности.

Одна из причин структурных преобразований в смеси ПММА/ПУ при изменении ММ олигоэфирного блока может быть обусловлена кинетическими особенностями *in situ* формирования при изменении вязкости реакционной смеси. Ранее изучение кинетических закономерностей одновременного формирования линейного ПММА и сетчатого ПУ с различной ММ олигоэфирного блока показало, что при увеличении ММ ОДА с 800 до 2500 происходит уменьшение скорости уретанообразования и возрастание скорости полимеризации ММА, а максимальное значение приведенной скорости полимеризации ММА наблюдается при ММ 1500 [12], что авторы связывают с влиянием различного соотношения скоростей иницирования и обрыва цепи при увеличении вязкости исходной смеси. Предполагается, что при ММ олигоэфира 1500 диффузия лимитирует только реакцию обрыва цепи [23], и дальнейший рост вязкости при увеличении ММ олигоэфира сказывается на эффективности и скорости иницирования (эффект клетки), что приводит к падению скорости полимеризации [12].

Также известно, что кинетические условия одновременного формирования компонентов в полимерных смесях типа ВПС и полу-ВПС оказывают существенное влияние на процесс фазового разделения,

которое определяется скоростями составляющих реакций [24]. Если один из составляющих компонентов образуется намного быстрее другого, то фазовое разделение в системе может происходить незаторжено с выделением фазы одного компонента в среде другого компонента, и тогда формируется фазовая структура с достаточно высокой степенью сегрегации. При сопоставимых по времени скоростях образования обоих компонентов фазовое разделение начинается в ходе реакции и останавливается на стадии, определяемой скоростями составляющих реакций. При этом образуется двухфазная структура с незавершенным фазовым разделением. Однако в случае, когда оба компонента характеризуются высокими скоростями реакций, фазовое разделение может не успеть произойти, и тогда в системе замораживается структура, характерная для однофазного состояния [20].

По всей видимости, при формировании ПММА, модифицированного сетчатым ПУ, увеличение молекулярной массы олигоэфирного блока приводит к изменению соотношения скоростей реакций уретанообразования и полимеризации ММА, что существенным образом оказывает влияние на процесс фазового разделения в полимерной системе и фазовую структуру образующегося материала. И, возможно, наименьшее значение степени сегрегации и наибольший показатель доли МФО для смеси ПММА/ПУ с ММ ОДА-1500 (табл. 1 и 2) обусловлены именно таким соотношением скоростей уретанообразования и полимеризации ММА, при котором в процессе формирования микрофазовое разделение заторможено и не успевает произойти в полной мере. В такой полимерной системе в значительной степени сохраняется область «замороженной» совместимости, то есть МФО, в которой уровень молекулярного смешения остается таким же, каким он был до фазового разделения. Чем больше доля МФО, тем меньше степень фазового разделения и тем больше степень неравновесности системы. [20].

#### Выводы.

Таким образом, установлено, что вязкоупругие свойства ПММА, модифицированного ПУ, в значительной степени определяются молекулярной массой олигоэфирного блока, варьированием которой возможно регулировать степень фазового разделения в полимерной системе и фазовую структуру материала, что может быть обусловлено изменением вязкости исходной реакционной системы и кинетических условий формирования смеси.

## Литература

1. Michler G.H. High-impact rubber-modified polymers, Electron microscopy of polymers. Berlin.: Springer, 2008: 351–371.
2. Hur T., Manson J.A., Hertzberg R.W., Sperling L.H. Fatigue behavior of acrylic interpenetrating polymer networks (Part II). J. Appl. Polym. Sci., 1990, **39**, №9: 1933–1947.
3. Jansen B.J.P., Rastogi S., Meijer H.E.H. and Lemstra P. Rubber-modified glassy amorphous polymers prepared via chemically induced phase separation. 1. Morphology

- development and mechanical properties. *Macromolecules*, 2001, **34**, №12: 3998–4006.
4. *Gres I.M., Vaniev M.A., Novakov I.A.* Структура і своystva kompozitsionnykh materialov, poluchaemykh reaktsionnyim sovmescheniem sistem kauchuk – termoplast. In: *Novyye polimernyye kompozitsionnyye materialy. Mater. IV mezhdunar. nauch.-prakt. konf., g. Nalchik, 21-25 sent. Nalchik: GOUVPO “Kabardino-Balkar. gos. in-t im. H.M. Berbekova”*, 2008: 100–102 [in Russian].
  5. *Novakov I.A., Vaniev M.A., Shilina V.V., Bondarenko L.A.* Poliepihlorgidrin – polimetilmetakrilatnyye kompozityi. *Izvestiya vuzov. Tehnologiya lyogkoy promyshlennosti*, 2011, **12**, №2: 41–44 [in Russian].
  6. *Heim Ph., Wrotecki C., Avenel M., Gaillard P.* High impact cast sheets of poly(methyl methacrylate) with low levels of polyurethane. *Polymer*, 1993, **34**, №8: 1653–1660.
  7. *Shumskii V. F., Kosyanchuk L. F., Ignatova T. D., Getmanchuk I. P., Grishchenko V. K., Bus'ko N. A., Antonenko O. I., and Babich O. V.* Rheokinetics of the in situ formation of a poly(methyl methacrylate)–polyurethane blend in the presence of an oligomeric initiator of polymerization: Morphology and mechanical properties of the final reaction products. *Polym. Sci., Ser. B*, 2015, **57**, No. 5: 488–496 [in Russian].
  8. *Jajam K.C., Bird S.A., Auad M.L., Tippur H.V.* Development and Characterization of a PU-PMMA Transparent. *Interpenetrating Polymer Networks (t-IPNs)*. In: *Dynamic Behavior of Materials, Volume 1. Proceedings of the 2011 Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics. T.Proulx (Ed.)*. New York: Springer, 2011:117-121. ISBN: 978-1-4614-0215-2.
  9. *Jajam K.C., Bird S.A., Auad M.L., Tippur H.V.* Tensile, fracture and impact behavior of transparent Interpenetrating Polymer Networks with polyurethanepoly(methyl methacrylate). *Polym. Testing*, 2013, **32**: 889-900.
  10. *Lipatov Yu.S., Kercha Yu. Yu., Sergeeva L.M.* Структура і своystva poliuretanov. Kiev: Nauk. dumka, 1970: 280 [in Russian].
  11. *Babkina N. V., Lipatov Yu. S., Alekseeva T. T., Sorochinskaya L. A. and Datsyuk Yu. I.* Effect of Spatial Constraints on Phase Separation during Polymerization in Sequential Semi Interpenetrating Polymer Networks. *Polym. Sci., Ser. A*, 2008, **50**, №7: 798–807.
  12. *Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Antonenko O.I., Vorontsova L.A., Babich O.V., Shumskiy V.F.* Effect of molecular mass of oligoester block and the ratio of components on the formation process of poly(methyl methacrylate)/polyurethane semi-IPN. *Ukr. him. Zhurn.*, 2014, **80**, №11: 42–51 [in Russian].
  13. *Lipatov Yu.S., Rosovitskiy V.F.* K opredeleniyu stepeni segregatsii v dvuhfaznykh polimernyykh sistemah po parametram relaksatsionnykh maksimumov. *Dokl. AN SSSR*, 1985, **283**, №4: 910–913 [in Russian].
  14. *Nilsen L.* Mehanicheskie svoystva polimerov i ih kompozitsiy. M.: Himiya, 1978: 312 [in Russian].
  15. *Babkina N. V., Ignatova T. D., Kosyanchuk L.F., Antonenko O. I., Vorontsova L.A., Babich O.V.* Features of the formation, the phase structure, viscoelastic and mechanical properties of the binary polymer matrices based on polymethylmethacrylate, modified by crosslinked polyurethane. *Polym. J.*, 2016, **38**, №1: 24–33 [in Ukrainian].
  16. *Perez J.* Issledovanie polimernyykh materialov metodom mehanicheskoy spektroskopii. *Vyisokomol. soed., Ser. B.*, 1998, **40**, №1: 102–135.
  17. *Bartenev G.M.* Relaxation transitions in poly(methyl methacrylate) as Evidenced by dynamic mechanical spectroscopy, thermostimulated creep, and creep rate spectra. *Vyisokomol. soed., Ser. B.*, 2001, **43**, №7: 1266–1273 [in Russian].
  18. *Bartenev G.M., Lomovskoi V.A., Ovchinnikov E. Yu., Karandashova N. Yu., and Tulinova V.V.* Structural origin of relaxation properties of high-molecular-mass poly(methyl methacrylate). *Vyisokomol. soed., Ser. A*, 1993, **35**, №10: 1659–1667 [in Russian].
  19. *Fox T.G.* Effect of *cis-trans*-isomery on glass transition temperature of polymers. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, №2: 123–140.
  20. *Lipatov Y.S.* Interfacial regions in the phase-separated interpenetrating networks. *Polym. Bull.*, 2007, **58**, № 1: 105–118.
  21. *Kosyanchuk L.F., Lipatov Yu.S., Yarovaya N.V., Babkina N.V., Nesterov A.E., and Antonenko O.I.* Specific features of in situ formation of blends of two linear incompatible polymers (kinetics, phase separation, thermophysical and viscoelastic properties). *Vyisokomol. soed., Ser. A.*, 2004, **46**, No.9: 1549–1557 [in Russian].
  22. *Chang M.C.O., Thomas D.A., Sperling L.H.* Group contribution analysis of the damping behavior of homopolymers, statistical copolymers and interpenetrating polymer networks based on acrylic, vinyl, and styrenic mers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics*, 1988, **26**, № 8: 1627–1640.
  23. *Gladyishev G.I., Popov V.A.* Radikalnaya polimerizatsiya pri glubokikh stepenyah prevrascheniya. M.: Nauka, 1974: 244 [in Russian].
  24. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. *Adv. Polym. Sci.*, 2007, **208**: 1–234.

Поступила в редакцию 19 января 2017 г.

## **В'язкопружні властивості поліметилметакрилату, модифікованого поліуретаном з різною молекулярною масою олігоестерного блоку**

*Н.В. Бабкіна, О.І. Антоненко, Л.Ф. Косянчук*

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

*Досліджено в'язкопружні властивості сітчастих поліуретанів (ПУ) на основі олігодіетиленглікольадипінату (ОДА) з ММ 800, 1500 і 2500, а також поліметилметакрилату (ПММА), модифікованого поліуретанами з відповідними значеннями ММ ОДА. Встановлено, що суміш ПММА/ПУ за співвідношення компонентів, рівного 70/30 % мас., є двофазною полімерною системою з наявністю чіткої міжфазної області, відносна частка і склад якої залежать від ММ ОДА. Показано, що для сітчастого ПУ при збільшенні ММ ОДА відбувається пропорційне зменшення температури склування, проте для суміші ПММА/ПУ така закономірність відсутня. Аналіз в'язкопружних функцій для ПММА, модифікованого ПУ з різною ММ ОДА, показує, що в'язкопружні характеристики, ступінь фазового поділу в системі і її фазова структура значною мірою визначаються молекулярною масою олігоестерного блоку, що, ймовірно, зумовлено зміною в'язкості вихідної реакційної системи та кінетичних умов формування суміші.*

**Ключові слова:** модифікований поліметилметакрилат, поліуретан, молекулярна маса олігоестерного блоку, в'язкопружні властивості, міжфазна область, ступінь сегрегації.

## **The viscoelastic properties of the poly(methyl methacrylate) modified by polyurethane with different molecular weight of oligoester block**

*N.V. Babkina, O.I. Antonenko, L.F. Kosyanchuk*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*The viscoelastic properties of crosslinked polyurethanes (PU) based on oligo(diethylene glycol) adipate (ODA) with MM 800, 1500, 2500 and poly(methyl methacrylate) modified by polyurethanes with corresponding value of MM ODA have been studied. It was found that the blend of PMMA/PU with ratio 70/30 % wt. is the two-phase polymer system with well-defined interfacial area and its content and composition depends on the MM ODA. The proportional decreasing of the glass transition temperature ( $T_g$ ) for crosslinked PU with increasing of MM ODA has been shown, but such regularity for the blend of PMMA/PU is not observed. Analysis of viscoelastic functions for PMMA modified by PU with different MM ODA has demonstrated that the viscoelastic characteristics, the degree of phase separation in the system and its phase structure are significantly determined by the molecular weight of oligoester block. It may be caused by the changes of viscosity of the initial reaction system and kinetic conditions of the blend formation.*

**Key words:** modified poly(methyl methacrylate), polyurethane, molecular weight of oligoester block, viscoelastic properties, interfacial area, degree of segregation.