УДК 541.64:678.06

Особливості формування, фазова структура, в'язкопружні та механічні властивості бінарних полімерних матриць на основі поліметилметакрилату, модифікованого сітчастим поліуретаном

Н.В. Бабкіна, Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, О.І. Антоненко, Л.О. Воронцова, О.В. Бабіч

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

Досліджено кінетичні закономірності формування, особливості фазової морфології, в'язкопружні та механічні властивості бінарних полімерних матриць на основі поліметилметакрилату, модифікованого 10, 20 і 30 % мас. сітчастого поліуретану. Показано, що формування поліметилметакрилат-поліуретанової напів-ВПС супроводжується фазовим поділом, який відбувається в дві стадії: на першій стадії за механізмом нуклеації і росту, а друга стадія характеризується накладанням нуклеаційного механізму і спінодального розпаду. В результаті формується полімерна система з утворенням двох фаз та квазісумісної міжфазної області. Збільшення вмісту поліуретану приводить до прискорення процесу фазового поділу в системі. При цьому утворюються домени більшого розміру і зростає частка міжфазної області, склад якої залежить від вмісту поліуретану. Зростання частки міжфазної області в модифікованому сітчастим поліуретаном поліметилметакрилаті супроводжується збільшенням відносного подовження та може сприяти підвищенню його ударостійкості.

Ключові слова: ударостійкий поліметилметакрилат, кінетика, фазова морфологія, міжфазна область, в'язкопружні властивості.

Вступ.

Поліметилметакрилат (ПММА) – один із розповсюджених полімерів, що має високі показники фізико-механічних властивостей і широко використовується в авіа- та машинобудуванні. Проте, основний експлуатаційний недолік цього матеріалу – поверхневе розтріскування під впливом механічного навантаження, що зумовлено низькою ударостійкістю цього жорсткого аморфного полімеру. Відомо, що крихкі склоподібні полімери можуть бути перетворені в ударостійкі шляхом введення тонкодиспергованої еластичної фази. При цьому спостерігається деяке зменшення модуля пружності та напруги при руйнуванні, але ці недоліки повністю компенсуються зростанням відносного розривного подовження та можливістю поглинати велику кількість енергії при руйнуванні [1]. Для створення ударостійкої полімер-полімерної композиції необхідно виконання деяких умов, а саме: температура склування (T_c) еластичної фази повинна бути на 20–40 °С нижча кімнатної температури, щоб компенсувати ефект високої швидкості деформації при випробуванні ударостійкості; еластомер повинен утворювати тонкодиспергована фазу в жорсткій матриці; між еластичною та жорсткою фазами має бути міцна взаємодія [1].

Для підвищення ударостійкості ПММА в нього вводять еластомерні латекси (каучуки) [2, 3] або отримують напіввзаємопроникні полімерні сітки (напів-ВПС), де другим компонентом є зшитий поліуретан (ПУ) на основі простих або складних поліефірів [4–6]. Отримання таких полімерних сумішей як напів-ВПС і повних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) – ефективний спосіб створення композиційних матеріалів, властивості яких можна змінювати у широкому діапазоні від підсилених еластомерів до ударостійких пластиків, комбінуючи еластомерні та жорсткі компоненти [7].

Як правило, ВПС і напів-ВПС – це двофазові гетерогенні полімерні системи [8, 9]. Морфологія і властивості фазовоподілених полімерних сумішей є результатом накладання двох конкурентних процесів: хімічних реакцій утворення компонентів і фазового поділу, що їх супроводжує. Змінюючи фактори, які впливають на співвідношення швидкостей хімічних реакцій і фазового поділу, можна змінювати і морфологію отримуваних матеріалів і таким чином впливати на їхні властивості [10, 11]. Структура таких полімерних систем умовно характеризується наявністю трьох областей: двох фаз різного складу та міжфазної області (МФО) [8]. У МФО зберігається рівень молекулярного змішування, який мала система до початку фазового поділу, тобто це область "замороженої" сумісності. Чим більша частка

 © 2016 Н.В. Бабкіна, Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, О.І. Антоненко, Л.О. Воронцова, О.В. Бабіч

МФО, тим менший ступінь фазового поділу і тим більша нерівноважність системи [12]. Формування МФО в полімерних сумішах в значній мірі залежить від складу та умов отримання цих гетерогенних полімерних систем [13–15].

Метою цієї роботи є вивчення особливостей формування та фазової структури ПММА, модифікованого сітчастим ПУ. Для цього досліджено кінетичні закономірності та механізм фазового поділу в процесі формування напів-ВПС ПММА/ПУ з різним вмістом ПУ, їхню морфологію, а також в'язкопружні та механічні властивості сформованих полімерів.

Експериментальна частина.

Об'єктами дослідження є вихідні компоненти ПММА, сітчастий ПУ та напів-ВПС на їх основі ПММА/ПУ складу 90/10, 80/20 і 70/30 % мас. Сітчастий ПУ синтезовано з макродіізоціанату на основі олігодіетиленглікольадипінату з молекулярною масою (ММ) 1500 та гексаметилендіізоціанату, взятих за співвідношення 1:2. Як зшивач ланцюга використовували триметилолпропан. У готову уретанову суміш вводили розраховану кількість метилметакрилату (ММА) з розчиненим у ньому ініціатором (динітрилом азобісізомасляної кислоти), концентрація якого становила $1\cdot10^{-2}$ моль/л.

Спільні реакції поліприєднання (утворення ПУ) і вільнорадикальної полімеризації (утворення ПММА) проводили за T = 60 °С. Кінетику одночасного утворення ПУ і ПММА вивчали методом ізотермічної калориметрії на приладі ДАК-1-1А. Розділення кінетичних процесів утворення ПУ і ПММА з експериментальних кривих тепловиділення при одночасному перебігу реакцій в суміші здійснювали згідно з [16], виходячи з припущення про адитивний внесок теплоти утворення кожного компонента суміші в сумарне тепловиділення при її формуванні. Площу під кривою тепловиділення, яка відповідає полімеризації ПММА, визначали відніманням площі, що стосується тепловиділення при утворенні ПУ, від загальної площі тепловиділення. Знаючи теплоту полімеризації ММА [17], розраховували його конверсію. Площу під кривою тепловиділення, яка відповідає уретаноутворенню, знаходили, використовуючи дані ступеня завершення цієї реакції, які були отримані незалежним методом (титруванням груп NCO за методом Стагга [18]). Відносна похибка визначення кінетичних параметрів становила 10 %.

Константу швидкості реакції утворення ПУ розраховували згідно з підпорядкуванням цієї реакції 2-ому порядку:

$$K = \frac{(\frac{\alpha}{1-\alpha})_2 - (\frac{\alpha}{1-\alpha})_1}{c_0(t_2 - t_1)}, \qquad (1)$$

де: α – ступінь перетворення NCO-груп у моменти часу t_2 і t_1; c_0 – вихідна концентрація NCO-груп у системі.

Приведену швидкість реакції полімеризації (W) розраховували за формулою:

$$W = \frac{M_0 \frac{d\alpha}{dt}}{M}, \qquad (2)$$

де: $\frac{d\alpha}{dt}$ – швидкість полімеризації; M_0 і M – вихідна та поточна концентрація ММА.

Оскільки хімічні реакції утворення компонентів суміші супроводжуються фазовим поділом, паралельно методом світлорозсіяння вивчали цей процес відповідно до методики, описаної в [19]. Для отримання мікрофотографій зразків отриманих сумішей використано оптичний мікроскоп МБИ-6.

В'язкопружні властивості ПММА, ПУ та їх сумішей досліджували методом динамічного механічного аналізу (ДМА) на приладі TA Instruments DMA Q800 у режимі розтягнення в інтервалі температур від -70 до +220 °С. Вимірювання тангенса механічних втрат (tgδ) і динамічного модуля пружності (E') здійснювали в режимі вимушених синусоїдальних коливань з частотою 10 Гц за швидкості нагрівання 2 град/хв. Значення T_c визначали з температурних залежностей механічних втрат за положенням максимуму tgδ. Механічні характеристики (модуль пружності, розривну напругу та відносне розривне подовження) вимірювали на стандартній розривній машині (аналог Instron 1122) за температури 20 °С.

Результати дослідження та їх обговорення.

Кінетичні криві утворення ПММА й ПУ за T=60 °С у сумішах ПММА/ПУ різного складу наведені на рис. 1.

З рисунка видно, що зі збільшенням вмісту ПУ в суміші швидкість обох реакцій зростає, спостерігається тенденція до зростання й константи швидкості уретаноутворення ($K_{ПУ}$) (табл. 1). Зростання швидкості

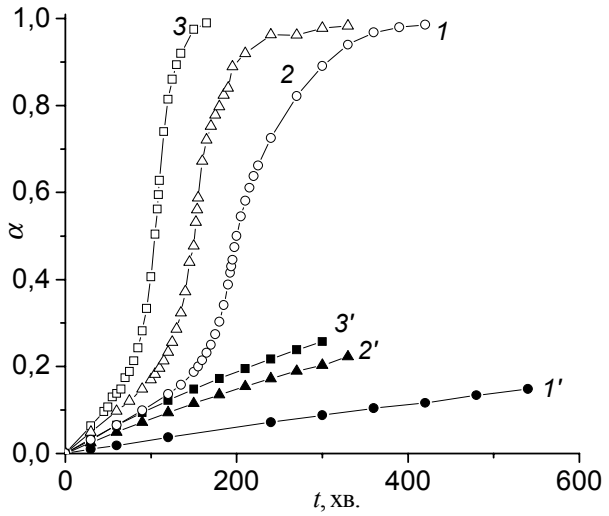


Рис. 1. Кінетичні криві утворення ПММА (*1–3*) і ПУ (*1'–3'*) в сумішах ПММА/ПУ складу: 90/10 (*1*, *1'*); 80/20 (*2*, *2'*) і 70/30 % мас. (*3*, *3'*)

Таблиця 1. Кінетичні параметри утворення ПММА і ПУ в напів-ВПС різного складу

Склад суміші ПММА/ПУ, % мас.	$K_{ПУ}\cdot10^3$, л/(моль·хв)	Час початку автоприскорення, хв	α на початку автоприскорення, %	Час досягнення W_{max}, хв	W_{max}, $хв^{-1}$
90/10	6,68	120	13,8	200	0,0119
80/20	7,40	90	15,0	154	0,0210
70/30	7,78	65	15,0	123	0,0232

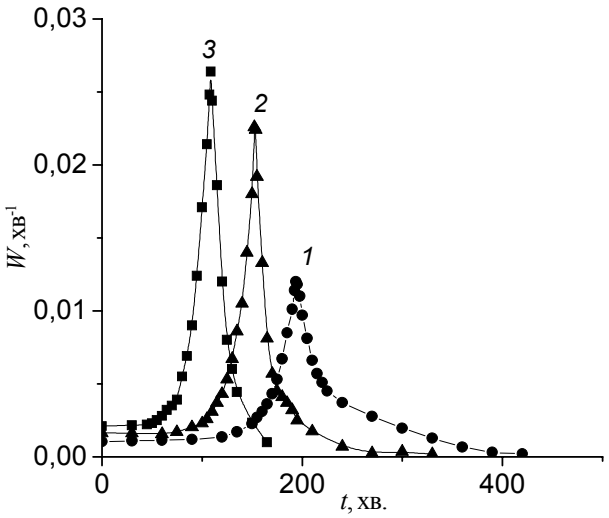


Рис. 2. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА в сумішах ПММА/ПУ складу: 90/10 (*1*); 80/20 (*2*) і 70/30 % мас. (*3*)

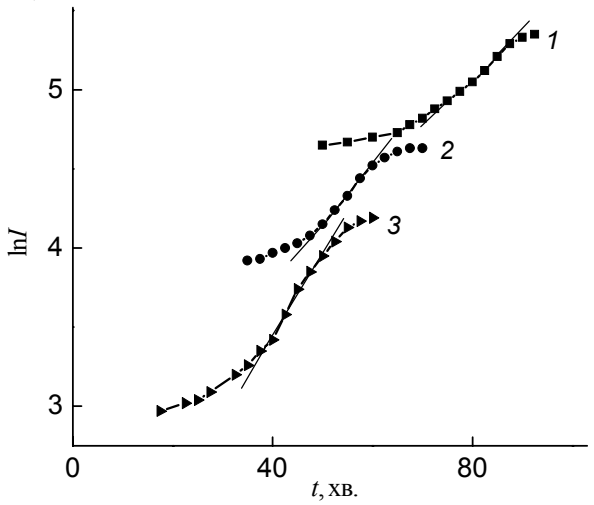


Рис. 3. Залежність $\ln I = f(t)$ для сумішей ПММА/ПУ складу: 90/10 (*1*); 80/20 (*2*) і 70/30 % мас. (*3*). Для наочності криві рознесені по осі ординат

реакції утворення ПУ пов'язано зі збільшенням концентрації речовин, що реагують, а деяке зростання константи швидкості реакції – зі збільшенням частки асоціатів гідроксилвмісного зшивача. Реакційна здатність цих асоціатів завдяки росту основності атома кисню ОН-груп [20, 21] вища окремих молекул спирту, а їх кількість визначається концентрацією останнього. При збільшенні в системі кількості реакційної поліуретанової суміші концентрація асоціатів збільшується і зростає $K_{ПУ}$.

Зростання швидкості полімеризації зі збільшенням концентрації ПУ супроводжується зменшенням індукційного періоду й збільшенням ступеня перетворення (α) ММА в момент автоприскорення (табл. 1). Приведена швидкість (W) (рис. 2) також закономірно зростає зі збільшенням вмісту ПУ, при цьому зменшується час досягнення її максимального значення (W_{max}).

Подібна поведінка досліджуваних систем закономірна: зростання швидкості утворення ПУ зі збільшенням вмісту ПУ пов'язане зі збільшенням концентрації реакційних ПУ компонентів в одиниці об'єму, а зростання швидкості полімеризації – з підвищенням в'язкості вихідних систем і збільшенням темпу наростання в'язкості за рахунок більш високої швидкості уретаноутворення, що зумовлює зниження константи обриву ($K_{обр}$) ланцюга.

Результати дослідження процесу фазового поділу в суміші ПММА/ПУ залежно від її складу подані на рис. 3, 4 і в табл. 2. Відомо, що незалежно від механізму фазового поділу при індукованому реакцією фазовому поділі, перехід системи від однофазового до двофазового стану супроводжується зламом на залежності інтенсивності світлорозсіяння (I) від часу реакції (t). За цим зламом визначають момент початку фазового поділу. Якщо в процесі реакції фазовий поділ відбувається за механізмом спінодального розпаду, то залежність $I = f(t)$ на його початкових стадіях описується

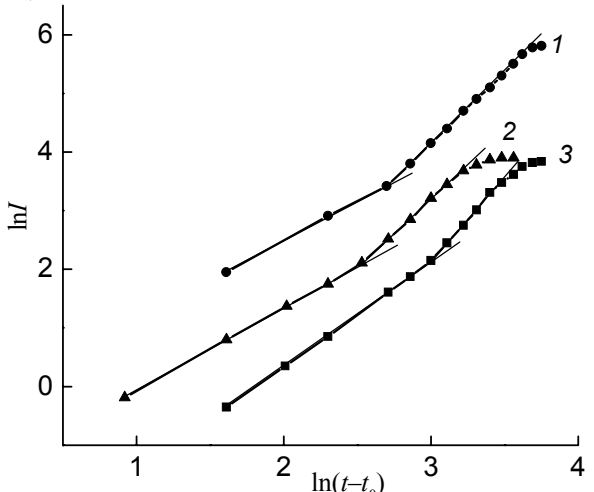


Рис. 4. Залежність $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$ для сумішей ПММА/ПУ складу: 90/10 (*1*); 80/20 (*2*) і 70/30 % мас. (*3*). Для наочності криві рознесені по осі ординат

Таблиця 2. Параметри фазового поділу для напів-ВПС ПММА/ПУ

Склад суміші ПММА/ПУ, % мас.	Час початку фазового поділу, хв	β_1	β_2	$2R(q)\cdot 10^3$, $с^{-1}$ 2-а ділянка
90/10	50,0	1,30	2,20	0,45
80/20	35,0	1,44	2,33	0,60
70/30	17,5	1,91	3,01	0,84

співвідношенням [22]:

$$I = I_0 \exp[2R(q)]t, \quad (3)$$

де: $R(q)$ – фактор підсилення, що характеризує швидкість наростання флуктуацій концентрації при фазовому поділі; q – хвильове число.

При механізмі нуклеації та росту, а також при спінодальному розпаді на пізніших стадіях, коли відбувається зміна розмірів структур, що розділяються, справедливе співвідношення [23]:

$$I \sim (t-t_0)^{\beta}, \quad (4)$$

де: t_0 – час початку фазового поділу.

Згідно з рівняннями (3 і 4), залежності $\ln I = f(t)$ і $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$ мають бути прямолінійними з нахилом $2R(q)$ і β відповідно.

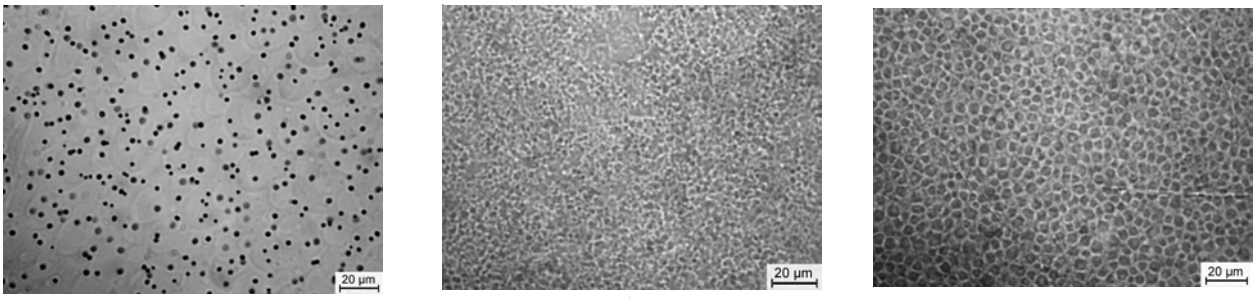
Для сумішей ПММА/ПУ різного складу залежності $\ln I = f(t)$ і $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$ наведені на рис. 3 і 4 відповідно.

Як видно з цих рисунків, для досліджуваних сумішей фазовий поділ відбувається в дві стадії: на першій стадії за механізмом нуклеації і росту (прямолінійність залежності $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$, а на другій – за змішаним механізмом: нуклеація і ріст + спінодальний розпад (прямолінійність залежності і $\ln I = f(t)$, і $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$. Оскільки процес нуклеації і росту відбувається значно повільніше спінодального розпаду, швидкість наростання інтенсивності світлорозсіяння на першій стадії буде менша, ніж на другій, про що свідчить рис. 3. Відзначимо, що дві стадії фазового поділу спостерігали і раніше при отриманні напів-ВПС на основі ПУ й ПС [24], формуванні *in situ* суміші лінійних полімерів ПУ і ПММА за різних (некритичних) складів і різного вмісту ініціатора [19], а також для бінарних сумішей готових полімерів полікарбонату з ПММА [25], ненаповнених і наповнених різними наповнювачами сумішей полівінілацетату з ПММА [26].

Із даних табл. 2 і рис. 1 видно, що фазовий поділ у сумішах починається на ранніх стадіях реакцій поліприєднання і полімеризації (задовго до її автоприскорення), коли ступені перетворення компонентів достатньо малі (не більше 10 %). При цьому збільшення вмісту ПУ в суміші призводить до зменшення часу початку фазового поділу і зростання його швидкості. Це зумовлено зростанням швидкостей реакцій утворення обох компонентів (рис. 1 і табл. 1).

Двостадійність процесу фазового поділу в сумішах ПММА/ПУ різного складу призводить до формування різних морфологічних структур кінцевих продуктів. Отримані методом оптичної мікроскопії результати дослідження структури сумішей залежно від їх складу наведені на рис. 5. Як видно з рис. 5*б* і *в*, за вмісту ПУ 20 і 30 % мас. формуються взаємопов'язані регулярні структури, які характерні для спінодального механізму фазового поділу. При цьому розмір фазовоподілених періодично упорядкованих доменів збільшується зі збільшенням концентрації ПУ внаслідок зростання швидкості фазового поділу. Для сумішей з концентрацією ПУ 10 % мас. в оптичному мікроскопі спостерігають лише структурно неупорядковані глобули, які сформовані, можливо, на стадії нуклеації і росту. Результати ж світлорозсіяння свідчать про спінодальний розпад при подальшому перебігу реакцій (рис. 3, крива *1*). Ймовірно, сформовані структури мають розміри, які не спостерігаються в оптичному мікроскопі, і їх можна виявити тільки методом електронної мікроскопії. Так, автори роботи [4] отримували прозорі зразки суміші ПММА/ПУ складу 94,4/5,6 % мас., в яких методом трансмісійної електронної мікроскопії спостерігали дуже дрібні спінодальні структури.

Оскільки склад досліджуваних сумішей не критичний, то, як було вже показано, в процесі реакцій змінюється механізм фазового поділу: спочатку система входить в область метастабільного стану, де фазовий поділ відбувається за механізмом нуклеації і росту, а далі – в область нестійкого стану, для якого характерний спінодальний механізм фазового поділу. В результаті цього фазовий поділ залишається незавершеним, і утворюється МФО зі складною структурою. При механізмі нуклеації і росту межа поділу між новою фазою, що росте, і матрицею різка, і частинки прагнуть



а *б* *в*

Рис. 5. Мікрофотографії сформованих *in situ* сумішей ПММА/ПУ складу: 90/10 (*а*); 80/20 (*б*) і 70/30 % мас. (*в*)

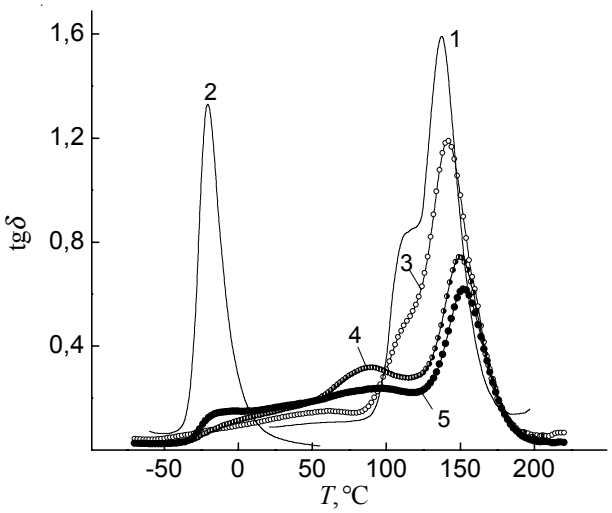


Рис. 6. Температурні залежності тангенса механічних втрат для лінійного ПММА (*1*); сітчастого ПУ (*2*) та напів-ВПС складу ПММА/ПУ 90/10 (*3*); 80/20 (*4*) та 70/30 % мас. (*5*)

до сферичної форми з малою взаємопов'язаністю. При спінодальному механізмі межа поділу дифузна і тільки поступово стає більш різкою. Виникає певна регулярність у розмірах і розподілі виділених фаз. Виділені фази мають вищий ступінь взаємопов'язаності і, таким чином, більш протяжну міжфазну область.

Результати дослідження механізму фазового поділу і структури кінцевих продуктів реакцій для сумішей ПММА/ПУ різного складу корелюють з даними, отриманими методом ДМА.

Відомо, що динамічні механічні дослідження є потужним інструментом для аналізу кореляцій між структурою та властивостями як окремих полімерів, так і полімерних сумішей [1, 27, 28]. Для ударостійких полімер-полімерних композицій спостерігається кореляція між ударною міцністю та динамічними механічними втратами. Як правило, ударна міцність зростає з підвищенням максимуму механічних втрат, що відповідають еластичній фазі [1].

За даними температурних залежностей механічних втрат tgδ(рис. 6) синтезований вихідний ПММА (крива *1*) є аморфним термопластичним полімером з T_c = 137 °С (табл. 3). Релаксаційний перехід в області 115 °С (β-перехід) пов'язують з обертальною рухливістю груп $-CH_2-$ та $>C(CH_3)COOCH_3$ навколо осі полімерного ланцюга [29–31]. Зазвичай, у випадку аморфних полімерів сегментальна рухливість в області β-переходу зумовлена можливістю появи набору конфігураційних станів, які реалізуються через швидкі, некорельовані обертання найбільш коротких ділянок ланцюгів і виникають у випадково розподілених у склі заморожених флуктуаціях густини [29]. Вихідний сітчастий ПУ має вузький релаксаційний максимум (рис. 6, крива *2*) з високим значенням tgδ_{max} за T_c = –21 °С (табл. 3), що свідчить про достатньо високу гомогенність полімеру.

Для ПММА, модифікованого 10 та 20 % мас. ПУ, релаксаційний максимум, що відповідає ПУ фазі, відсутній на температурній залежності tgδ (рис. 6, криві *3*, *4*), хоча дослідження світлорозсіяння (рис. 3, 4) та мофології (рис. 5) явно свідчать про фазовий поділ у цих полімерних сумішах. Фіксування малоінтенсивного релаксаційного переходу, що відповідає ПУ фазі, спостерігається тільки за вмісту 30 % мас. ПУ в напів-ВПС ПММА/ПУ (рис. 6, крива *5*). Можливо, за меншого вмісту ПУ розмір включень ПУ фази в ПММА матриці стає недостатнім для фіксування відповідного релаксаційного переходу динамічним механічним методом.

У порівнянні з вихідним ПММА для напів-ВПС ПММА/ПУ складу 90/10 % мас. на температурній залежності механічних втрат спостерігається зменшення висоти tgδв області β-переходу та в області основного релаксаційного максимуму, що відповідає ПММА фазі (рис. 6, крива *3*), що пов'язане зі зменшенням вмісту ПММА. Область підвищених втрат в інтервалі температур від 0 до 80 °С може свідчити про утворення в такій двофазовій системі МФО. Збільшення вмісту ПУ до 20 % мас. приводить до ще більшого зниження висоти tgδ_{max} для ПММА фази та появи на залежностях tg$\delta(T)$ чіткого релаксаційного максимуму в області 90 °С (крива *4*), що відповідає МФО. Проте за подальшого збільшення вмісту ПУ до 30 % мас. вже не істотно змінюється висота релаксаційного переходу ПММА фази, але дещо знижується інтенсивність переходу, зумовленого наявністю МФО (крива *5*).

Використовуючи рівняння Фокса [15] і значення T_c для чистих компонентів і МФО, розраховано склад МФО в напів-ВПС (табл. 3). Видно, що зі збільшенням вмісту ПУ міжфазна область збагачується ПММА, а для суміші ПММА/ПУ вихідного складу 70/30 % мас. вміст ПУ в

Таблиця 3. В'язкопружні властивості ПММА, ПУ та напів-ВПС ПММА/ПУ

Склад суміші ПММА/ПУ, % мас.	ПММА фаза		МФО			ПУ фаза		E_{25}, МПа	$E_{висок.}$, МПа
	T_c, °С	tgδ_{max}	T_c, °С	tgδ_{max}	ПММА/ПУ	T_c, °С	tgδ_{max}		
100/0	137	1,57	–	–	–	–	–	2750	1,70
90/10	141	1,19	60	0,15	0,63/0,37	–	–	2370	2,13
80/20	149	0,74	88	0,33	0,78/0,22	–	–	1600	2,37
70/30	151	0,61	95	0,25	0,82/0,18	–15	0,15	760	2,47
0/100	–	–	–	–		–21	1,32	4,90	5,10

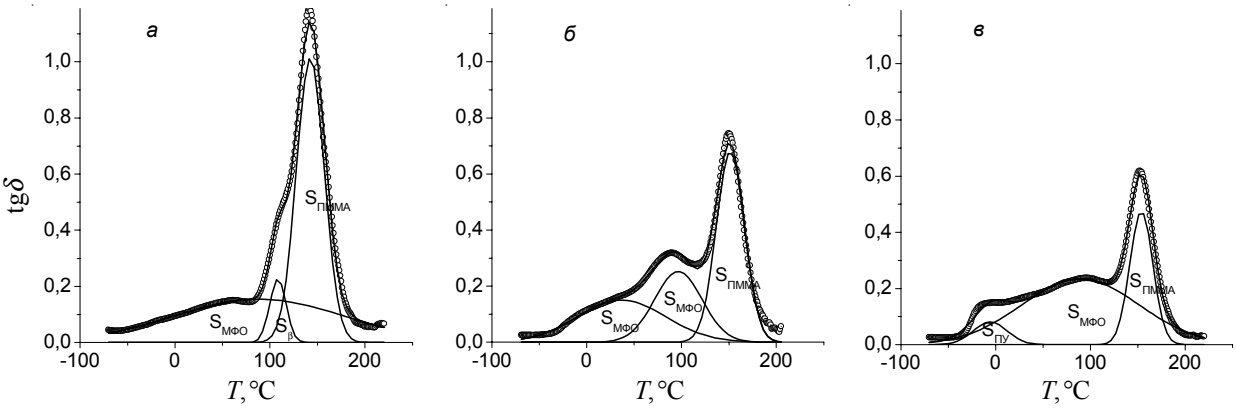


Рис. 7. Температурні залежності тангенса механічних втрат для напів-ВПС складу: ПММА/ПУ 90/10 (*а*); 80/20 (*б*) та 70/30 % мас. (*в*). Позначки – експериментальні криві, суцільні лінії – теоретичне розкладання експериментальної релаксаційної кривої за допомогою розподілення Гауса

МФО найменший, оскільки ПУ виділяється в окрему фазу, яка вже фіксується появою релаксаційного максимуму на температурній залежності tgδ(рис. 6, крива *5*).

Як видно з рис. 6, збільшення вмісту ПУ в напів-ВПС ПММА/ПУ приводить до зростання T_c для фази ПММА (табл. 3), що, зазвичай, вказує на обмеження сегментальної рухливості, але суперечить традиційному уявленню про те, що збільшення вмісту еластичнішого компонента повинно приводити до пластифікації та зниження T_c. Та слід зауважити, що хоча для модифікованих систем T_c фази ПММА, визначена за температурою $tg\delta_{max}$, зростає, однак при цьому відбувається зменшення ширини релаксаційного переходу, а сам він не виходить за межі максимуму tgδ, що відповідає вихідному ПММА (рис. 6, крива *1*). Ймовірно, наявність у суміші поліуретанового компонента не тільки зменшує вміст ПММА, а й заважає утворенню фази ПММА. Це приводить до виключення з процесу склування кінетичних одиниць з більш високою рухливістю. Але при цьому утворюється МФО, в якій "заморожено" стан сумісності компонентів на молекулярному рівні.

Поява МФО між двома нерівноважними фазами є наслідком незавершеності фазового поділу [12]. Отримання інформації про структуру та морфологію МФО доволі складне завдання. Для деяких полімерних сумішей зроблені розрахунки частки МФО за даними теплофізичних досліджень [13, 32, 33]. Крім того, в роботі [34] методом оберненої газової хроматографії була не тільки встановлена наявність МФО, а й визначені T_c двох фаз і МФО, розраховані їхні частки, а також оцінений параметр термодинамічної взаємодії між компонентами залежно від складу суміші.

Нами було запропоновано оцінювати відносну частку МФО через розкладання експериментальної релаксаційної кривої за допомогою розподілення Гауса [14, 35, 36]. Такий спосіб дає змогу описати залежність tg$\delta(T)$ як суперпозицію максимумів, що відповідають окремим релаксаційним процесам.

У цій роботі складний характер температурних залежностей tgδ для модифікованого ПММА також проаналізовано на основі математичної обробки релаксаційних кривих з використанням функції Гауса (рис. 7). У результаті такої обробки залежність tg$\delta(T)$ для напів-ВПС ПММА/ПУ подається як суперпозиція гаусових максимумів. Відомо, що значення площі під максимумом механічних втрат визначається сумарним внеском різного типу структурних одиниць у релаксаційний процес [37]. За даними ДМА досліджень можна оцінити частку МФО в системі за значенням площі відповідного максимуму ($S_{МФО}$) (табл. 4). Функція Гауса також оперує таким показником як значення ширини максимуму на рівні 1/2 від його висоти (*w*), за яким можна оцінити відносний внесок релаксаторів у релаксаційний процес і, таким чином, рівень гетерогенності (неоднорідності) фазової структури. Значення *w* наведені в

Таблиця 4. Значення площі під гаусовим максимумом і параметра *w* для ПММА, ПУ та напів-ВПС ПММА/ПУ

Склад суміші ПММА/ПУ, % мас.	$S_{ПММА}$	$w_{ПММА}$	S_β	w_β	$S_{МФО}$	$w_{МФО}$	$S_{ПУ}$	$w_{ПУ}$
100/0	42,63	24,3	10,54	14,4	–	–	–	–
90/10	37,45	29,5	4,85	17,1	30,4	180,8	–	–
80/20	25,44	29,9	–	–	17,4; 15,8	92,4; 50,1	–	–
70/30	14,52	24,4	–	–	37,2	123,3	3,65	35,3
0/100	–	–	–	–	–	–	27,44	17,7

табл. 4.

На рис. 7 показано, що для напів-ВПС складу ПММА/ПУ = 90/10 % мас. (*а*) можна виділити гаусові максимуми в області склування ПММА фази та β-переходу, а також максимум, що простягається на всю температурну область і може відповідати МФО. Напів-ВПС, що містить 20 % мас. ПУ (*б*), має максимум, що відповідає ПММА фазі, та два гаусові максимуми за T = 37 і 96 °С, які вказують на можливість існування в такій системі декількох МФО з різним складом. За складу ПММА/ПУ = 70/30 % мас. (*в*) поряд з максимумами, що відповідають ПММА фазі та МФО, вже явно відокремлюється максимум і для ПУ фази. Відсутність максимуму, що відповідає β-переходу для напів-ВПС складу 80/20 та 70/30 % мас. (*б*, *в*), можна пояснити неможливістю його окремого виділення в результаті накладання кількох релаксаційних процесів та/або зменшенням частки чистого ПММА компонента.

Аналіз значень S і w (табл. 4) показує, що зростання вмісту ПУ в напів-ВПС ПММА/ПУ приводить до істотного зменшення частки ПММА фази та збільшення частки МФО. При цьому найбільшу неоднорідність МФО спостерігали для системи з найменшим вмістом ПУ (10 % мас.). При зростанні вмісту ПУ до 20 % мас. виявлено існування декількох МФО, з яких найбільшу гетерогенність має область з меншою температурою склування (T = 37 °С), тобто та, що більше збагачена ПУ. Встановлено, що найбільше значення частки МФО має напів-ВПС із вмістом 30 % мас. ПУ, при цьому гетерогенність структури МФО зменшується.

Отже, можна зробити висновок, що в напів-ВПС ПММА/ПУ, що формуються *in situ*, незавершений фазовий поділ приводить до появи МФО. Чим швидше відбувається фазовий поділ, що спостерігається за збільшення вмісту ПУ в модифікованому ПММА, тим більша частка МФО, яка може розглядатися як квазісумісна нерівноважна область, склад якої визначається вмістом ПУ.

На рис. 8 наведені температурні залежності E' для вихідних ПММА (крива *1*), ПУ (крива *2*) і напів-ВПС ПММА/ПУ з різним вмістом ПУ (криві *3*–*5*). Для вихідного ПММА спостерігаються дві області стрімкого падіння E', що відповідають β-процесу та основному релаксаційному переходу. За вмісту 10 % мас. ПУ дещо згладжується спад E' в області β-переходу (крива *3*), а при подальшому зростанні вмісту ПУ стає повільнішим зменшення E' в області температур 0–150 °С (криві *4*, *5*), що підтверджує наявність МФО в цих системах. За даними ДМА досліджень (рис. 8 і табл. 3) збільшення вмісту ПУ в модифікованому ПММА приводить до зменшення значення E' за T = 25 °С, що закономірно при збільшенні вмісту більш еластичного компонента, але при цьому значення E' зростає в високоеластичному стані (T > 180 °С). Це може свідчити про зростання густини зшивання в системі при збільшенні вмісту сітчастого ПУ.

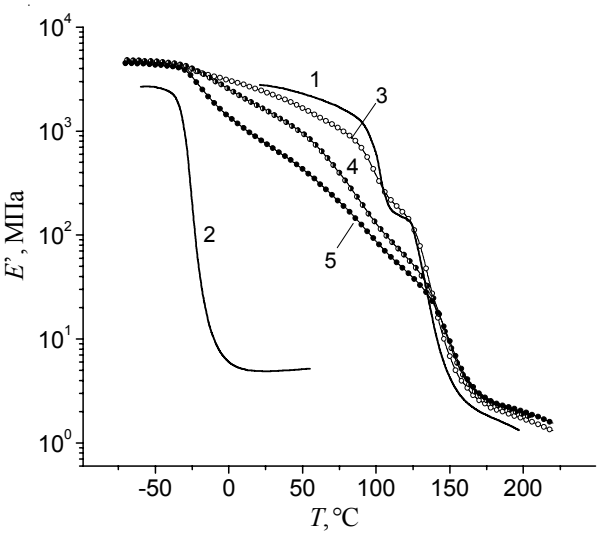


Рис. 8. Температурні залежності модуля пружності для лінійного ПММА (*1*); сітчастого ПУ (*2*) та напів-ВПС складу ПММА/ПУ 90/10 (*3*); 80/20 (*4*) та 70/30 % мас. (*5*)

Механічні характеристики сумішей ПММА/ПУ різного складу наведені в табл. 5, з якої видно, що збільшення вмісту ПУ-складової у суміші закономірно знижує E і розривну напругу ($\sigma_р$) та збільшує розривне відносне подовження ($\varepsilon_р$), що узгоджується з підвищенням ударостійкості для цих систем [6].

Висновки.

Отже, проведені дослідження показали, що формування ПММА, модифікованого сітчастим ПУ, супроводжується фазовим поділом, який починається на ранніх стадіях реакцій поліприєднання та полімеризації і відбувається в дві стадії: на першій стадії за механізмом нуклеації і росту, а друга стадія характеризується накладанням нуклеаційного механізму і спінодального розпаду. В результаті формується полімерна система з утворенням двох фаз (ПММА і ПУ) та квазісумісної МФО. Існування міжфазної області, де реалізується сумісність еластичного та жорсткого компонентів, може бути причиною підвищення ударостійкості модифікованого ПММА. Збільшення вмісту ПУ при формуванні напів-ВПС ПММА/ПУ приводить до зростання швидкості реакцій утворення ПУ і ПММА та, як наслідок, до прискорення процесу фазового поділу в системі. При цьому утворюються домени більшого

Таблиця 5. Механічні властивості за T = 25 °С для суміші ПММА/ПУ різного складу

ПММА/ПУ, % мас.	E_{25}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %
100/0	2500	52,7	1,5
90/10	1220	42,0	25,0
80/20	540	39,0	83,0
70/30	313	34,0	120,0
0/100	2	14,0	300,0

розміру і зростає частка міжфазної області, склад якої залежить від вмісту ПУ. Зростання частки міжфазної області в модифікованому сітчастим поліуретаном ПММА супроводжується збільшенням відносного подовження та може сприяти підвищенню ударостійкості полімерного матеріалу.

Автори висловлюють подяку Центру Колективного Користування науковими приладами (ЦККП) НАН України «Теплофізичні дослідження та аналіз» в ІХВС НАН України за проведення досліджень методом динамічного механічного аналізу.

Література

1. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и их композиций. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

2. *Michler G.H.* High-impact rubber-modified polymers. In: Electron microscopy of polymers. – Berlin: Springer, 2008. – P. 351–371.

3. *Hur T., Manson J.A., Hertzberg R.W., Sperling L.H.* Fatigue behavior of acrylic interpenetrating polymer networks. II // J. Appl. Polym. Sci. – 1990. – **39**, № 9. – P. 1933–1947.

4. *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. – P. 1653–1660.

5. *Шумский В.Ф, Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т., Гетманчук И.П., Бабич О.В., Гомза Ю.П.* Влияние нанонаполнителя на реокинетику формирующейся *in situ* смеси полиметилметакрилат – полиуретан // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 137–143.

6. *Шумский В.Ф, Косянчук Л.Ф., Игнатова И.П., Гетманчук И.П., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Антоненко О.И., Бабич О.В.* Реокинетика формирования in situ смеси полиметилметакрилат – полиуретан в присутствии олигомерного инициатора полимеризации. Морфология и механические свойства конечных продуктов реакции // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2015. – **57**, № 5. - С. ????

7. *Sperling L.H.* Interpenetrating polymer networks and related materials. – New York, London: Plenum Press, 1981. – 260 p.

8. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T.* Phase-separated interpenetrating polymer networks // Adv. Polym. Sci. – 2007. – 208. – P. 1–234.

9. *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.

10. *Yamanaka K., Takagi Y., Inoue T.* Reaction-induced phase separation in rubber-modified epoxy resins // Polymer. – 1989. – **30**, № 10. – P. 1839–1844.

11. *Yamanaka K., Inoue T.* Structure development in epoxy resin modified with poly(ether sulphone) // Polymer. – 1989. – **30**, № 4. – P. 662–667.

12. *Lipatov Y.S.* Interfacial regions in the phase-separated interpenetrating networks // Polym. Bull. – 2007. – **58**, № 1. – P. 105–118.

13. *Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Яровая Н.В.* Межфазная область в компатибилизированных взаимопроникающих сетках на основе полиуретана – полистирола // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2005. – **47**, № 8. – С. 1535–1544.

14. *Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Нестеров А.Е., Антоненко О.И.* Особенности формирования *in situ* смесей двух линейных несовместимых полимеров (кинетика, фазовое разделение, теплофизические и вязкоупругие свойства) // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2004. – **46**, № 9. – С. 1549–1557.

15. *Игнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф., Яровая Н.В., Тодосийчук Т.Т.* Межфазная область в наполненных смесях линейных полиуретанов с полиметилметакрилатом, сформированных *in situ* // Полімер. журн. – 2012. – **34**, № 1. – С. 22–28.

16. *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.

17. Энциклопедия полимеров. Т.2. – М.:Советская энциклопедия, 1974. - Т.2. - С. 203.

18. *Stagg H.E.* A method for determination of isocyanates // Analyst. - 1946. - **71**, N 849. - P. 557-55.

19. *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.

20. *Тигер Р.П., Бехли Л.С., Бондаренко С.П., Энтелис С.Г.* Влияние автоассоциации на реакционную способность спиртов в реакциях нуклеофильного присоединения и замещения // Журн. органич. химии. - 1973. - **9**, № 8. - С. 1563–1569.

21. *Липатова Т.Э., Бакало Л.А.* Роль водородных связей при образовании уретанов. В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1977. - С. 76–96.

22. *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.

23. *Okada M., Fujimoto K., Nose T.* Phase separation induced by polymerization of 2-chlorostyrene in a polystyrene / dibutyl phthalate mixture // Macromolecules. – 1995. – **28**, № 6. – P. 1795–1800.

24. *He X., Widmaier J.-M., Meyer G.C.* Kinetics of phase separation in polyurethane/polystyrene semi-1 interpenetrating polymer networks. 1. Light transmission studies // Polym. Intern. – 1993. – **32**, № 3. – P. 289–293.

25. *Kyu T., 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.
26. *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.
27. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. – М.: Мир, 1981.
28. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия, 1979.
29. *Perez J.* Исследование полимерных материалов методом механической спектроскопии // Высокомолекуляр.соединения. Сер. Б. – 1998. – **40**, № 1. – С. 102–135.
30. *Бартенев Г.М.* Релаксационные переходы в полиметилметакрилате по данным динамической спектроскопии, термостимулированного крипа и спектра скоростей ползучести // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2001. – **43**, № 7. – С. 1266–1273.
31. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карандашова Н.Ю., Тулинова В.В.* Релаксационные процессы в полиметилметакрилате высокой молекулярной массы и их структурное происхождение // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1993. – **35**, № 10. – С. 1659–1667.
32. *Song M., Hourston D.J., Schafer F.-U.* Modulated differential scanning calorimetry: 12. Interphase boundaries and fractal scattering in interpenetrating polymer networks // Polymer. – 1999. – **40**, № 21. – P. 5773–5779.
33. *Hourston D.J., Song M., Schafer F.-U., Pollock H.M., Hammiche A.* Modulated-temperature differential scanning calorimetry: 15. Crosslinking in polyurethane–poly(ethyl methacrylate) interpenetrating polymer networks // Polymer. – 1999. – **40**, № 17. – P. 4769–4775.
34. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Игнатова Т.Д.* К термодинамике взаимопроникающих полимерных сеток // ДАН СССР. – 1975. – **220**, № 3. – С. 637–640.
35. *Косянчук Л.Ф., Бабкина Н.В., Яровая Н.В., Козак Н.В., Липатов Ю.С.* Фазовое разделение в полувзаимопроникающих полимерных сетках на основе сшитого полиуретана и линейного полиметилметакрилата, содержащих хелаты железа, меди и хрома // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2008. – **50**, № 4. – С. 666–677.
36. *Бабкина Н.В., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Яровая Н.В.* Эволюция структуры и фазового состояния в неравновесных гетерогенных полимерных системах // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2009. – **51**, № 8. – С. 1461–1468.
37. *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. – P. 1627–1640.

Надійшла до редакції 27 липня 2015 р.

Особенности формирования, фазовая структура, вязкоупругие и механические свойства бинарных полимерных матриц на основе полиметилметакрилата, модифицированного сетчатым полиуретаном

Н.В. Бабкина, Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, О.И. Антоненко, Л.А. Воронцова, О.В. Бабич

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

Исследованы кинетические закономерности формирования, особенности фазовой морфологии, вязкоупругие и механические свойства бинарных полимерных матриц на основе полиметилметакрилата, модифицированного 10, 20 и 30 % мас. сетчатого полиуретана. Показано, что формирование полиметилметакрилат-полиуретановой полу-ВПС сопровождается фазовым разделением, которое происходит в две стадии: на первой стадии по механизму нуклеации и роста, а вторая стадия характеризуется наложением нуклеационного механизма и спинодального распада. В результате формируется полимерная система с образованием двух фаз и квазисовместимой межфазной области. Увеличение содержания полиуретана приводит к ускорению процесса фазового разделения в системе. При этом образуются домены большего размера и увеличивается доля межфазной области, состав которой зависит от содержания полиуретана. Увеличение доли межфазной области в модифицированном сетчатым полиуретаном полиметилметакрилате сопровождается увеличением относительного удлинения и может способствовать повышению его ударостойкости.

Ключевые слова: ударопрочный полиметилметакрилат, кинетика, фазовая морфология, межфазная область, вязкоупругие свойства.

Features of the formation, the phase structure, viscoelastic and mechanical properties of the binary polymer matrice based on polymethylmethacrylate, modified by crosslinked polyurethane

N.V. Babkina, T.D. Ignatova, L.F. Kosyanchuk, O.I. Antonenko, L.A. Vorontsova, O.V. Babich

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

The kinetic regularities of formation, feature of the phase morphology, viscoelastic and mechanical properties of binary polymer matrice based on polymethylmethacrylate modified with 10, 20 and 30 % wt. of crosslinked polyurethane have been studied. It has been shown that the formation of polymethylmethacrylate-polyurethane semi-IPNs accompanied by phase separation that occurs in two stages: on the first stage the mechanism of nucleation and growth takes place, and the second stage is superposition of mechanisms of nucleation and spinodal decomposition. As a result the polymer system with two phases and quasicompatible interfacial region is formed. The increase of polyurethane content leads to acceleration of the phase separation process in the system. At that the domains with larger size are formed and the fraction of the interfacial region depending on the content of polyurethane is growing. An increase of the fraction of interfacial region in polymethylmethacrylate modified by crosslinked polyurethane is accompanied by increasing of elongation and can enhance its impact resistance.

Keywords: impact-resistant polymethylmethacrylate, kinetics, phase morphology, interfacial region, viscoelastic properties.