

УДК 541(64+127):532.135

Реокинетика формирования *in situ* наполненных аэросилом смесей полиметилметакрилат–полиуретан

В.Ф. Шумский, Л.Ф. Косянчук, Т.Д. Игнатова, Ю.П. Гомза, И.П. Гетманчук, О.И. Антоненко, О.В. Бабич, С.Д. Несин, Ю.В. Маслак

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

Изучены особенности реокинетики, кинетики образования компонентов и фазового разделения при формировании ненаполненной и наполненной аэросилом смеси полиметилметакрилат/полиуретан. Показано, что введение аэросила в исходную реакционную смесь при ультразвуковом перемешивании обеспечивает наноразмерность агрегатов наполнителя и способствует лучшему диспергированию полиуретана в полиметилметакрилате. Морфология конечного материала и его механические свойства определяются реокинетикой процесса образования смеси, зависящей от условий ее формирования.

Ключевые слова: гель-точка, вязкость, степень превращения, наполненные полимерные смеси, фазовое разделение.

Свойства композиционных полимерных материалов в значительной степени определяются свойствами полимерной матрицы, которые можно регулировать добавками другого полимера [1, 2]. Одним из эффективных способов создания таких бинарных полимерных матриц является получение взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и полу-ВПС, свойства которых могут изменяться в широком диапазоне от усиленных эластомеров до ударопрочных пластиков при комбинации их эластичных и жестких компонентов. Для создания материалов с высокими механическими характеристиками необходимо обеспечить высокую взаимную адгезию компонентов. Поскольку большое количество пар полимеров имеют слабую адгезию между компонентами, для ее повышения используют специальные добавки – компатибилизаторы. Классическими компатибилизаторами являются блоксополимеры, состоящие из блоков, идентичных каждому из компонентов. Блоксополимеры вводят в полимерные смеси как в готовом виде, так и получают *in situ* [3].

В последнее время в качестве компатибилизаторов начали использовать минеральные наполнители, которые так же, как и блоксополимеры, вводят либо в готовые полимерные смеси [4–9], либо в смеси, формируемые *in situ* [10, 11]. Изменяя межфазное натяжение, наполнители облегчают диспергирование одной фазы в другой и стабилизируют морфологию смеси [12]. Однако, вследствие высокой поверхностной энергии они способны агрегировать, образуя частицы с размерами более 1 мкм даже при механическом смешении расплавов высоковязких полимеров, что

затрудняет их равномерное распределение. Уменьшить нежелательную агрегацию твердых частиц наполнителя можно путем химической или физической модификации их поверхности, а также перемешиванием с помощью ультразвука [13–15]. Использование ультразвукового перемешивания при получении ВПС и полу-ВПС, когда наполнитель вводится в исходную реакционную массу, вязкость которой на несколько порядков ниже вязкости конечного материала, позволяет существенно облегчить его равномерное распределение. Формирование конечной морфологии в реакционных системах начинается на ранней стадии превращения и проходит через ряд структурно-реологических состояний [16, 17], сопровождаемых фазовым разделением первоначально гомогенной реакционной массы. Присутствие в системе частиц минерального наполнителя влияет на структурно-реологические переходы и конечную морфологию такого фазоразделенного материала.

В связи с изложенным целью настоящего исследования было установление закономерностей получения методом реакционного формирования бинарной полимерной матрицы (полу-ВПС), которая обладала бы полезными свойствами, регулируемые введением небольшого количества наполнителя и (или) наложением механического сдвигового поля. В качестве такой матрицы выбрана смесь полиметилметакрилата (ПММА) и шитого полиуретана (ПУ). Этот выбор обусловлен необходимостью усиления широко распространенного пластика эластичным компонентом. Поскольку формирование полу-ВПС происходит в результате наложения двух конкурирующих процессов:

химических реакций образования компонентов и сопровождающего их фазового разделения, представляло интерес изучить особенности химической кинетики, реокинетики и фазового разделения в полу-ВПС ПММА–ПУ как в присутствии минерального наполнителя, так и без него, а также установить влияние этих особенностей на морфологию и механические свойства конечных материалов. Кроме того, для установления размеров наполнителя и его распределения в наполненной полимерной матрице представлялось целесообразным исследовать структуру как самого наполнителя, так и наполненной им полу-ВПС.

Экспериментальная часть.

Объектами исследования были ненаполненные и наполненные смеси ПММА–ПУ состава 70/30 % мас. ПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе олигодизтиленгликольадипината с молекулярной массой (ММ) 800 и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1:2, и триметилолпропана как сшивателя цепи. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество метилметакрилата (ММА) с растворенным в нем инициатором (динитрилом азобис-изомасляной кислоты), концентрация которого составляла 10^{-2} моль/л. В качестве наполнителя использовали аэросил (А) с $S_{уд} = 300$ м²/г. Предварительно прокаленный при температуре 800 °С в течение 6 ч аэросил в количестве 3 % мас. вводили в реакционную смесь, используя ультразвуковое перемешивание с частотой 22 кГц при температуре 0 °С на протяжении 10 мин.

Совместные реакции полиприсоединения (образование ПУ) и свободнорадикальной полимеризации (образование ПММА) проводили при температурах 50, 60, 70 и 80 °С.

Кинетику одновременного образования ПУ и ПММА изучали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А согласно работе [18].

Реокинетические характеристики измеряли на вискозиметре ВПН-2 [19] при постоянном напряжении сдвига (τ) до геля-точки, за которую принимали время достижения системой вязкости, равной 10^5 Па·с [20].

Структуру наполнителя, полимерной матрицы и композита на их основе исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МРРЛ). Кривые МРРЛ получали в вакуумной камере Кратки в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и никелевым фильтром [21]. Съемка осуществлялась в режиме многошагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 0,03 до 4,00°, что соответствует величинам волнового вектора (q) от 0,022 до 2,860 нм⁻¹ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния; λ – длина волны рентгеновского излучения). Предварительная обработка кривых малоуглового рассеяния осуществлялась по программе

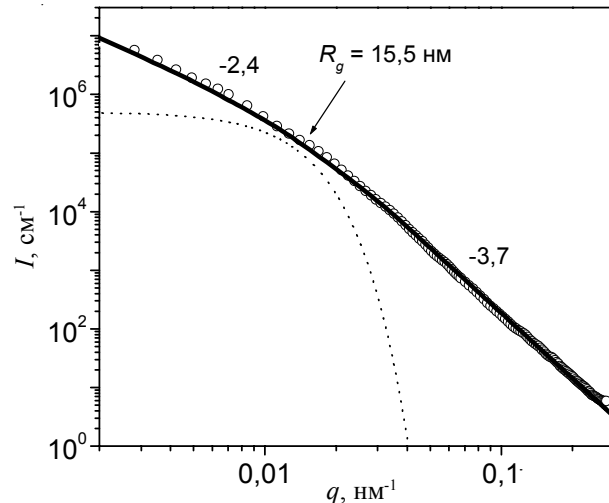


Рис. 1. Кривые МРРЛ исходного аэросила: экспериментальные значения интенсивности (I); аппроксимирующая кривая (2) и вклад Гинье (3)

FFSAXS [22]. При этом выполнялись такие процедуры: удаление фона пустой камеры и вклада широкоугольного рассеяния, нормирование рассеянной интенсивности к абсолютным единицам и введение коллимационной поправки. С целью нахождения параметров супрамолекулярной структуры, таких как фрактальные размерности, осуществляли дальнейший анализ малоугловых данных с использованием аппроксимации кривых рассеяния унифицированным уравнением Бокажа [23–25].

Фазовое разделение в реакционных системах изучали методом светорассеяния [26, 27]. С этой целью в камеру прибора светорассеяния, нагретую до необходимой температуры, помещали реакционные смеси в виде сэндвича между двумя стеклянными пластинками с прокладками по периферии. Таким образом устранялись контакт с воздухом и испарение компонентов в процессе реакции, а также обеспечивалась постоянная толщина образца. В течение реакции наблюдали за изменением интенсивности светорассеяния (I) со временем (t), и по точке излома на зависимости $I = f(t)$ находили время начала фазового разделения.

Морфологию полученных материалов исследовали на оптическом микроскопе Primo Star фирмы Carl Zeiss.

Результаты исследования и их обсуждение.

На рис. 1 приведена кривая МРРЛ исходного аэросила. Видно, что теоретическая кривая характеризуется наличием двух прямолинейных участков с наклонами -3,7 и -2,4 соответственно. Известно, что наличие двух линейных участков свидетельствует о фрактальном характере агрегации элементов структуры материала в объеме [23, 24]. Тип соответствующего фрактального агрегата и его размерность можно определить по величине наклона таких линейных участков [28]. Для исследуемого нами аэросила первый уро-

вень (правая часть кривой МРРЛ) отвечает поверхностно-фрактальным агрегатам, которые являются сплошными частицами с шероховатой поверхностью и радиусом инерции $R_g \approx 16$ нм. Последние, в свою очередь, образуют более крупные разрыхленные массово-фрактальные частицы с размерностью 2,4 (левая часть кривой МРРЛ). Размер этих образований превышает размерные зоны информации рентгеновского дифрактометра (т. е. 200 нм, что является верхним пределом разрешения методики, который определяется минимально регистрируемым значением волнового вектора рассеяния) [21]. На основании этих данных используемый нами наполнитель можно отнести к нанонаполнителям, а наполненную им бинарную полимерную матрицу – к наноккомпозитам.

На рис. 2 приведены профили малоуглового рассеяния исходной полимерной матрицы и наполненного аэросилом композита. Поскольку уровень рассеяния наноккомпозита (кривая 2) на 2–3 порядка превышает соответствующий уровень рассеяния матрицы (кривая 1), результат вычитания рассеяния последней из рассеяния наноккомпозита практически на нем не сказывается (кривая 3). Моделирование разностной кривой с помощью унифицированного уравнения Бокажа [23–25] показывает, что эта кривая имеет два прямолинейных участка с наклонами -3,7 и -2,4, которые характерны и для кривой исходного нанонаполнителя (рис. 1). Это позволяет сделать вывод о том, что рассеяние наноккомпозита обусловлено только рассеянием нанонаполнителя. Следовательно, нанонаполнитель, введенный в полимерную матрицу, практически полностью сохраняет особенности своей структурной организации.

Формирование конечной морфологии смеси начинается на ранней стадии реакции образования обоих компонентов и проходит на этапе между фазовым раз-

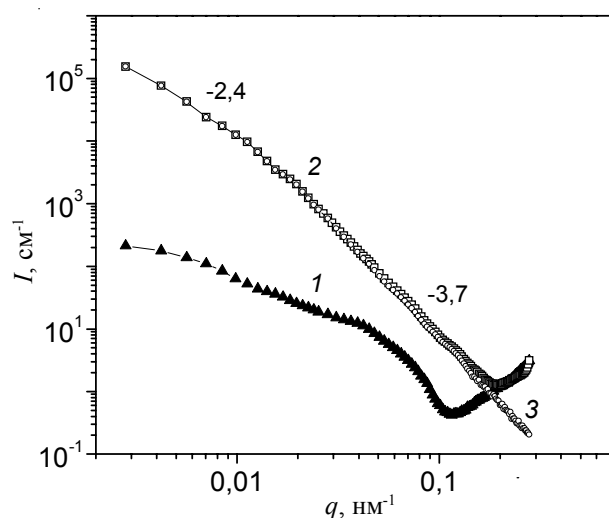


Рис. 2. Кривые МРРЛ полимерной матрицы ПММА–ПУ (1) и наноккомпозита ПММА–ПУ+А (2). Разностная кривая (3)

делением и достижением реакционной массой гелеобразного состояния [16]. На этот процесс будет оказывать влияние и введение в исходную реакционную смесь нанонаполнителя. В связи с этим для лучшего представления о поведении таких систем представлялось целесообразным исследование реологических свойств смеси в зависимости от кинетики реакций.

На рис. 3 представлены зависимости вязкости от времени реакции в полулогарифмических координатах для ПММА, ПУ и их ненаполненной (ПММА–ПУ) и наполненной (ПММА–ПУ+А) смесей. Известно [29], что в большинстве случаев радикальной полимеризации MMA изменение вязкости реакционной массы имеет сложный характер и его не удастся описать простой функциональной зависимостью во временном интервале до геле-точки. В то же время, как хорошо видно из рис. 3, на зависимости $\lg \eta(t)$ для ПУ можно выделить два участка, где вязкость реакционной массы изменяется согласно простому закону:

$$\eta = \eta_0 \exp(kt), \quad (1)$$

где: η_0 – вязкость в начальный момент времени; k – реокинетическая константа.

Суммарный процесс изменения вязкости при формировании бинарной полимерной смеси ПММА–ПУ имеет экстремальный характер: после повышения вязкости в течение 65 мин наблюдается ее падение до минимума при 86 мин (в области, соответствующей фазовому разделению), а затем – дальнейший рост вплоть до геле-точки. Известно, что в области аморфного фазового перехода как в смесях расплавов полимеров [30, 31], так и в формирующихся двухкомпонентных полимерных системах [16, 29, 32–34], зависимость вязкости от концентрации, времени или сте-

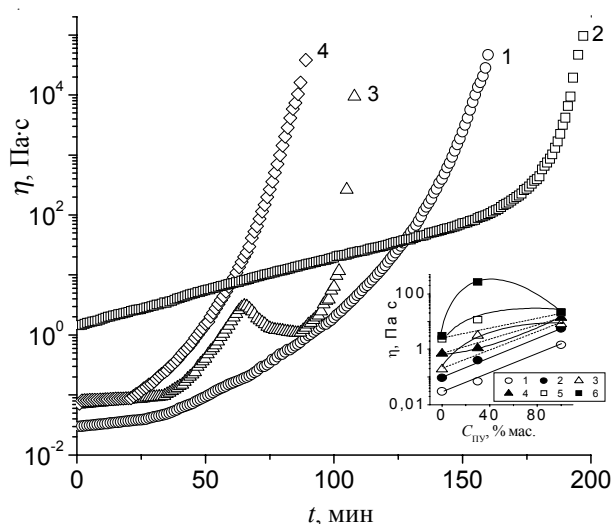


Рис. 3. Зависимость вязкости от времени формирования исходных ПММА (1); ПУ (2); смесей ПММА–ПУ (3) и ПММА–ПУ+А (4). Вставка: зависимость вязкости смеси ПММА–ПУ от содержания ПУ при временах реакции: 1 (1), 50 (2), 65 (3), 86 (4), 102 (5) и 105 мин (6)

пени конверсии имеет экстремальный характер. В указанных работах обсуждается возможный механизм снижения вязкости перед ее повышением в процессе реакции до гелевой точки. Этот эффект аналогичен экстремальному изменению вязкости при получении ударопрочного полистирола [29]. Было показано, что при определенной степени конверсии происходит переход от системы, в которой гомогенный раствор каучука в стироле является непрерывной фазой, к системе, где каучук выделяется в виде дисперсной фазы в растворе ПС в стироле. Этот раствор формирует непрерывную фазу, в которой каучук при достижении некоторой концентрации образующегося при полимеризации ПС уже не растворяется. Можно предположить, что в нашем случае после фазового разделения первоначально гомогенного раствора ПУ, формирующегося в ММА, образуется гетерогенная система, которая состоит из дисперсной полиуретановой фазы и непрерывной среды – раствора ПММА в ММА, что и приводит к появлению минимума на зависимости вязкости от времени (рис. 3, кривая 3).

Чтобы охарактеризовать поведение таких систем в начале процесса их формирования, были изучены зависимости вязкости от состава смесей (вставка на рис. 3). Из нее следует, что во время реакции на протяжении первых 50 мин зависимость вязкости от состава смеси подчиняется правилу логарифмической аддитивности: $\lg \eta_{см.} = 0,7 \lg \eta_{ПММА} + 0,3 \lg \eta_{ПУ}$, что является одним из признаков гомогенности системы. Во временном интервале 50–65 мин наблюдается положительное отклонение от правила аддитивности. Это может быть связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия уретановых групп растущих цепей ПУ с карбонильными группами ММА и ПММА во все еще гомогенной реакционной массе. Во временном интервале 65–86 мин положительное отклонение от аддитивности уменьшается, и при 86 мин (точка минимума на кривой 3, рис. 3) имеет место отрицательное отклонение функции $\eta(\text{состав})$ от правила логарифмической аддитивности. Этот эффект обусловлен, по-видимому, выделением ПУ-фазы, и в таком случае фиксируются значения вязкости менее вязкой непрерывной среды (раствор ПММА в его собственном мономере). Дальнейшее повышение вязкости реакционной массы вплоть до гелевой точки является следствием увеличения ММ и концентрации ПММА.

Введение в смесь дисперсного нанонаполнителя приводит к исчезновению минимума на кривой зависимости вязкости от времени, и ее форма имеет традиционный вид (кривая 4, рис. 3).

Экстремальное изменение вязкости в процессе фазового разделения становится менее выраженным при повышении температуры, что видно из рис. 4, где приведено временное изменение вязкости при формировании ненаполненной смеси ПММА–ПУ состава 70/30 % мас. при разных температурах. Очевидно, это

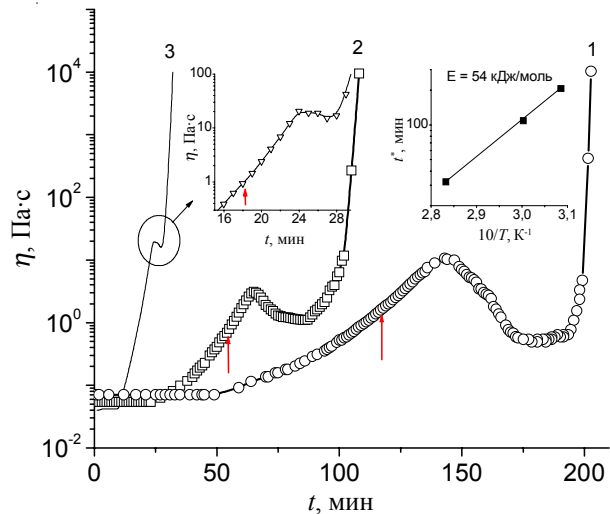


Рис. 4. Зависимость вязкости смеси ПММА–ПУ от времени формирования при температурах: 50 (1); 60 (2) и 80 °С (3). $\tau = 130$ Па. Вставка: температурная зависимость гелевой точки для смеси ПММА–ПУ

обусловлено как увеличением скорости полимеризации, так и возможным повышением совместимости компонентов с ростом температуры. Вследствие этого фазовое разделение не успевает проявиться на зависимости $\eta(t)$.

Сопоставление данных о начале индуцированного химическими реакциями фазового разделения, определенного реологическим методом и методом светорассеяния (рис. 4), показало, что под действием сдвигового поля фазовое разделение начинается позже, чем в недеформируемой системе (начало фазового разделения, определенное методом светорассеяния, на рис. 4 отмечено стрелками). Подобное явление описано и в работах [16, 29–33, 35]. Возможной причиной наблюдаемого повышения совместимости в деформируемых системах может быть разрушение зародышей новой фазы в интенсивном механическом поле. Этот эффект определяется соотношением межфазной поверхностной энергии и энергии деформирования. Механизм разрушения частиц возникающей фазы реален только тогда, когда межфазная поверхностная энергия невелика, что типично для аморфного расслоения [36]. Следует отметить, что температурная зависимость времени начала фазового разделения в формирующейся системе ПММА–ПУ как под действием сдвигового деформирования, так и без него удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. При этом энергии активации фазового разделения в указанных условиях совпадают и составляют приблизительно 60 кДж/моль, поэтому можно предположить, что начало фазового разделения и в первом, и во втором случаях носит активационный характер.

При введении в смесь наполнителя при всех температурах ее формирования (рис. 5), имеет место сгла-

живание кривых $\eta(t)$. При этом температурная зависимость геле-точки формирующихся ненаполненной и наполненной систем также описывается уравнением Аррениуса (см. вставки на рис. 4 и 5), а энергии активации процесса гелеобразования для обеих смесей практически одинаковые и составляют ~ 54 кДж/моль.

Для оценки влияния каждого компонента на реокинетику формирования ненаполненной и наполненной смеси ПММА–ПУ изучена кинетика образования как индивидуальных ПММА и ПУ, так и ПММА и ПУ, формирующихся одновременно в смесях, при трех температурах 60, 70 и 80 °С. Для примера на рис. 6 приведены данные только для температуры 60 °С, поскольку кинетические кривые при других температурах имеют подобную форму. Как видно из рис. 6, скорость уретанообразования (степень превращения) уменьшается в ряду:

$$\alpha_{\text{чист. ПУ}} > \alpha_{\text{ПУ в ненап. см.}} > \alpha_{\text{ПУ в нап. см.}} \quad (\text{кривые 4–6}).$$

Снижение скорости образования ПУ в смеси (кривая 5, рис. 6) связано с разбавлением уретановых компонентов ММА, что приводит к уменьшению их доли в единице объема и закономерному снижению скорости реакции. С введением аэросила (кривая 6) вязкость системы возрастает, подвижность (скорость диффузии) уретановых компонентов уменьшается, следствием чего является дальнейшее падение скорости реакции в наполненной смеси. Скорость полимеризации ММА изменяется в ряду:

$$\alpha_{\text{чист. ПММА}} < \alpha_{\text{ПММА в ненап. см.}} < \alpha_{\text{ПММА в нап. см.}} \quad (\text{кривые 1–3}).$$

Увеличение скорости полимеризации ММА в смеси (кривая 2) связано с ростом исходной вязкости системы, приводящим к снижению подвижности (скорости диффузии) макрорадикалов ПММА, в результате чего уменьшается скорость обрыва цепи и уве-

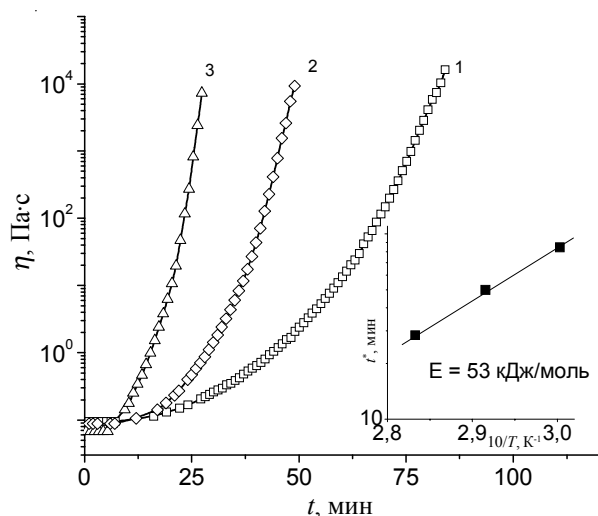


Рис. 5. Зависимость вязкости смеси ПММА–ПУ+А от времени формирования при температурах: 60 (1); 70 (2) и 80 °С (3). $\tau = 130$ Па. Вставка: температурная зависимость геле-точки для смеси ПММА–ПУ+А

личивается скорость полимеризации ММА в целом [37]. Незначительный рост скорости полимеризации ММА при введении в смесь аэросила (кривая 3) обусловлен этими же причинами и связан с увеличением исходной вязкости системы.

Такое увеличение скорости полимеризации ММА в ненаполненной и наполненной смесях по сравнению с индивидуальным ММА является причиной значительного уменьшения времени гелеобразования (t^*) в смесях ($t^*_{\text{ПММА-ПУ}} = 109$ мин, $t^*_{\text{ПММА-ПУ+А}} = 90$ мин) по сравнению с индивидуальными компонентами ($t^*_{\text{ПММА}} = 160$ мин, $t^*_{\text{ПУ}} = 197$ мин) (рис. 3).

Влияние конверсии компонентов α на изменение вязкости во время реакции в ненаполненной и наполненной смесях проиллюстрировано рис. 7 зависимостями η от $\alpha_{\text{ПММА}}$ (рис. 7а) и $\alpha_{\text{ПУ}}$ (рис. 7б). Здесь также приведены такие зависимости для индивидуальных ПММА (кривая 1, рис. 7а) и ПУ (кривая 1, рис. 7б). Из рис. 7а следует, что наличие ПУ и малого количества нанонаполнителя практически не влияет на характер зависимости вязкости от степени конверсии ПММА (экстремум на кривой 2 при $\alpha = 9\%$ связан с фазовым переходом). Функция $\eta(\alpha)$ имеет довольно сложный характер [38] и может быть представлена в двойных логарифмических координатах в виде ломаной линии, состоящей из трех участков с разными наклонами.

Критические значения степени конверсии, при которых меняются наклоны зависимости $\lg \eta(\lg \alpha)$, составляют 4,6% (α^*) и 11,4% (α^{**}). Согласно [29], достижение критических точек отвечает образованию в растворе “сетки зацеплений”, а при α^{**} раствор приобретает высокоэластические свойства (появляются обратимые деформации и измеримые значения модуля высокоэластичности), что является непосредственным доказательством образования флуктуационной

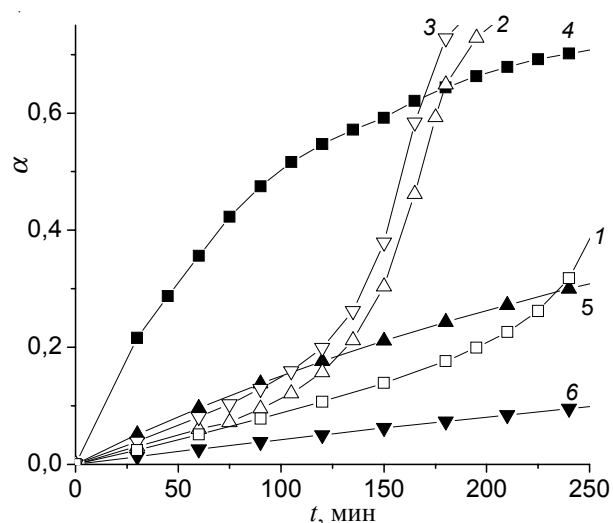


Рис. 6. Кинетические кривые образования ПММА (1–3) и ПУ (4–6) индивидуальных (1, 4) и в смесях ПММА–ПУ (2, 5) и ПММА–ПУ+А (3, 6)

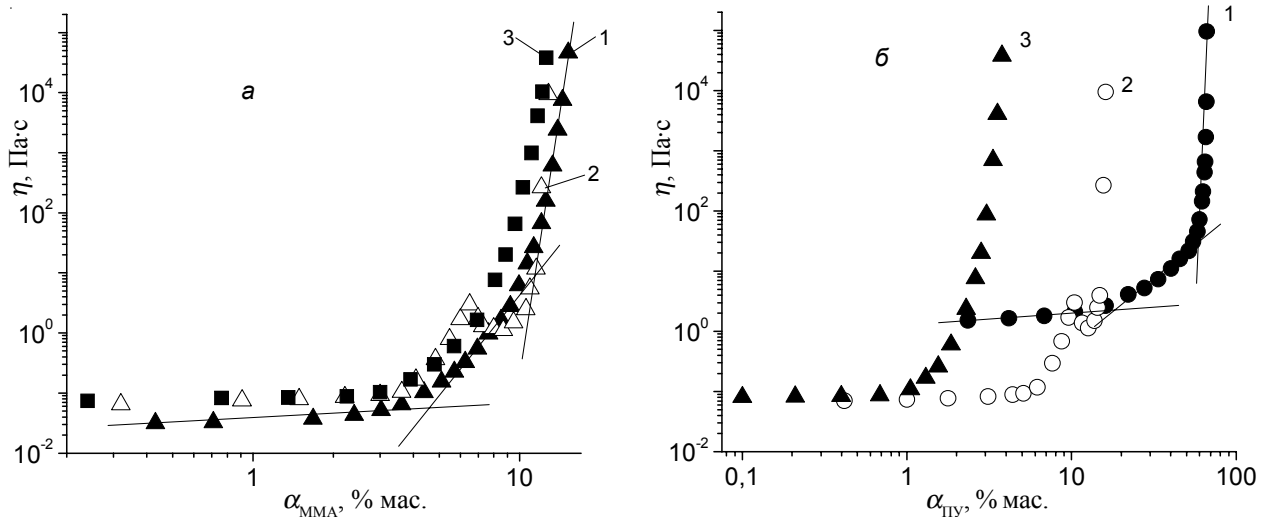


Рис. 7. Зависимость вязкости от степени конверсии ПММА (а) и ПУ (б) при формировании индивидуальных ПММА (1а), ПУ (1б) и смесей ПММА–ПУ (2а, 2б) и ПММА–ПУ+А (3а, 3б)

сетки зацеплений макромолекул.

Несколько иная картина наблюдается при рассмотрении зависимости вязкости от степени превращения ПУ. Эти данные представлены на рис. 7б, из которого следует, что гель-точка в смеси ПММА–ПУ достигается при заметно более низких степенях превращения ПУ (16,3 %) по сравнению с индивидуальным ПУ (67 %). Тенденция значительного снижения α (3,8 %) сохраняется и при введении в смесь малого количества нанонаполнителя. С одной стороны, это вызвано падением скорости образования ПУ в смеси по сравнению со скоростью образования индивидуального ПУ (рис. 6), а с другой стороны – увеличением скорости нарастания вязкости вплоть до гель-точки в смесях по сравнению с индивидуальным ПУ (рис. 3, кривые 2–4).

Так же, как и для ПММА, зависимость $\lg \eta(\lg \alpha)$ для исходного ПУ и смесей представляет собой кривую с четко выраженными тремя линейными участками. Это указывает на то, что существует три области с разными механизмами преобразования, каждая из которых описывается степенным уравнением типа:

$$\eta = K\alpha^n, \quad (2)$$

где: K и n – константы, определяющие влияние степени конверсии NCO-групп на реологические свойства системы.

Эти константы различные для трех участков кривых. Для исходного ПУ на первом участке n в уравнении (2) меньше 1 (~0,25). Такое же значение n сохраняется и на первом участке кривых для смеси. На второй стадии превращения ПУ наклон зависимости $\lg \eta(\lg \alpha)$ составляет 1,9. При таких значениях конверсии NCO-групп вязкость системы значительно изменяется вследствие увеличения количества разветвлений и одновременного образования в локальных областях системы отвержденных микрогелевых частиц, концентрация которых постепенно нарастает. И, на

конец, третий участок обсуждаемой зависимости, где $n \gg 1,9$ (~63) характеризуется резким увеличением вязкости (больше, чем на порядок) при незначительном увеличении конверсии. Это можно объяснить достижением в системе критического числа разветвлений (согласно статистической теории гелеобразования Флори) и критической концентрации микрогелевых частиц, в результате чего практически мгновенно формируется химическая структурная сетка (макрогель) и система теряет текучесть.

Такая же тенденция изменения вязкости при увеличении степени превращения ПУ наблюдается и для смесей (кривые 2, 3, рис. 7б). Экстремум на кривой 2 можно связать с фазовым разделением в формирующейся смеси ПММА–ПУ.

Мы сравнили также температурные зависимости

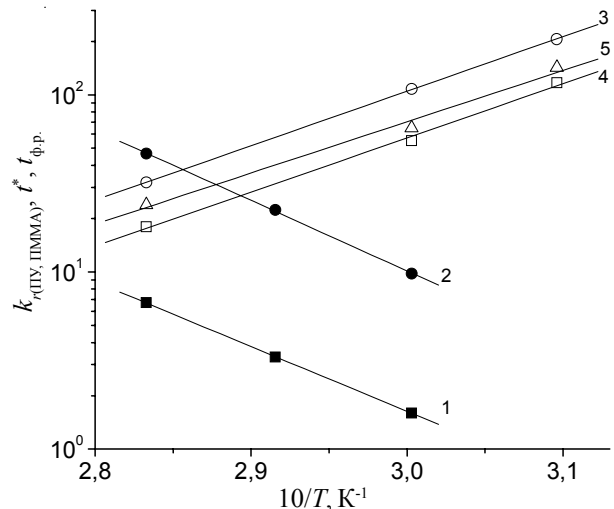


Рис. 8. Температурные зависимости констант скорости полимеризации ММА (1), уретанообразования (2), времени гелеобразования (3), начала фазового разделения по данным светорассеяния (4) и реологии (5)

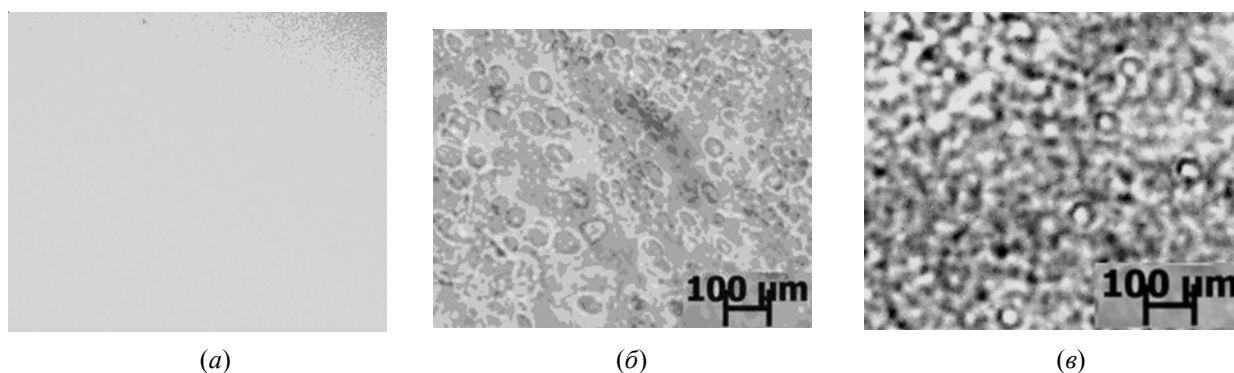


Рис. 9. Морфология исходной реакционной смеси (а), смесей ПММА–ПУ (б) и ПММА–ПУ+А (в)

Таблица. Механические свойства композита на основе ПММА

Образец	E , ГПа	σ_p , МПа	ε_p , %
ПММА	2,5	52,7	1,5
ПММА–ПУ	1,1	39,5	15,0
ПММА–ПУ+А	1,2	33,3	24,5

констант скорости обеих реакций, времени гелеобразования и времени начала фазового разделения в смеси ПММА–ПУ. Эти данные приведены на рис. 8 в координатах Аррениуса. Видно, что наклоны температурных зависимостей указанных характеристик практически одинаковые, что может быть свидетельством их взаимосвязанности и согласованности.

Наличие нанонаполнителя в смеси ПММА–ПУ (рис. 3 и 7) приводит к кардинальному изменению характера зависимости ее вязкости от времени реакции и степени преобразования компонентов: исчезают экстремумы на соответствующих кривых и существенно уменьшается время гелеобразования. Следовательно, можно предположить, что меняется и уровень гетерогенности в сформированной двухфазной смеси, поскольку нанонаполнитель может существенным образом уменьшить размер включений дисперсной полимерной фазы и стабилизировать морфологию гетерогенной смеси [12].

На рис. 9 приведены данные оптической микроскопии образцов исходной реакционной массы (а), смесей ПММА–ПУ (б) и ПММА–ПУ+А (в), полученных в процессе реакционного формирования в рабочем узле реометра ВПН. Видно, что исходная реакционная система гомогенна, в то время как сформированная смесь ПММА–ПУ – гетерогенна с размерами

гетерогенностей, образованными в основном ПУ-фазой, равными ~50 мкм (рис. 9б). Введение нанонаполнителя значительно уменьшает размер гетерогенностей (< 10 мкм) (рис. 9в). Эти данные коррелируют с данными работы [39], в которой рассмотрены механизм компатибилизации гетерогенной полимерной смеси нанонаполнителем и его влияние на морфологию. Благодаря своим размерам нанонаполнитель внедряется между частицами новой фазы и накапливается на поверхности раздела, создавая таким образом барьер, который препятствует коалесценции капель. При этом формируется морфология более тонкая и более устойчивая к отжигу, как и в случае добавления к смеси сополимера.

В результате таких существенных изменений морфологии смеси под влиянием нанонаполнителя меняются ее физико-механические свойства (таблица). Видно, что введение ПУ и нанонаполнителя приводит к снижению модуля упругости ПММА (E) почти в 2 раза, закономерному уменьшению разрывного напряжения (σ_p) и значительному (больше, чем на порядок) увеличению разрывного удлинения (ε_p).

Таким образом, проведенные исследования процесса формирования одновременной полу-ВПС ПММА–ПУ показали, что введение аэросила в исходную реакционную смесь при ультразвуковом перемешивании обеспечивает наноразмерные агрегаты наполнителя и способствует лучшему диспергированию ПУ в ПММА. Морфология полученного композиционного материала ПММА–ПУ+А и его механические свойства определяются реокинетикой процесса образования смеси.

Литература

1. Полимерные смеси. Т. 1 / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. – М.: Мир, 1981. – 550 с.
2. Han C.D. Rheology and processing of polymeric materials. Vol. 1. Polymer rheology. – Oxford: University Press, 2007. – 242 p.
3. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. Теория и эксперимент. – М.: Наука, 2008. – 382 с.
4. Заикин А.Е., Бобров Г.Б. // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2012. – 54, № 8. – С. 1275–1282.
5. Kelnar I., Khunova V., Kotec J., Kapralkova L. // Polymer. – 2007. – 48, № 18. – P. 5332–5339.
6. Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В. //

- Высокомолек. соед. Сер. А. – 1987. – **29**, № 3. – С. 447–450.
7. Заикин А.Е., Харитонов Е.А., Кузнецов Е.В. // Пласт. массы. – 1989. – № 2. – С. 34–37.
8. Савельев А.В., Киселев В.Я., Титорский И.А. // Пласт. массы. – 1992. – № 1. – С. 36–38.
9. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Зверев А.В., Архиреев В.П. // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1998. – **40**, № 5. – С. 847–852.
10. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – **102**, № 5. – P. 4646–4651.
11. Lipatov Yu.S., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. // Europ. Polym. J. – 2006. – **42**, № 11. – P. 3102–3107.
12. Elias L., Fenouillot F., Majeste J.C., Cassagnau Ph. // Polymer. – 2007. – **48**, № 10. – P. 6029–6040.
13. Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кандырин Л.Б., Калугина Е.В. // Пласт. массы. – 2009. – № 3-4. – С. 18–23.
14. Чвалун С.Н. // Природа. – 2000. – № 7. – С. 22–30.
15. Isayev A.I., Kumar R. T., Lewis M. // Polymer. – 2009. – **50**, № 1. – P. 250–260.
16. Емельянов Д.Н. Изменение реологических свойств и структурообразование в реакционных системах при радикальной полимеризации виниловых мономеров: Автореф. дис... д-ра хим. наук. – М., 1990. – 42 с.
17. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Бабич О.В., Антоненко О.И. // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2011. – **53**, № 10. – С. 1776–1784.
18. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. ? 1989. ? **307**, № 4. ? С. 883–887.
19. Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древаль В.Е., Череп В.И., Зубов В.П., Виноградов Г.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**, № 5. – С. 2220–2226.
20. Richter E.B., Macosko C.W. // Polym. Eng. Sci. – 1980. – **20**, №7. – P. 921–927.
21. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
22. Vonk C.G. FFSAXS' program for the processing of small-angle X-ray scattering data. – Geleen: DSM, 1975. – 83 p.
23. Beaucage G. // J. Appl. Cryst. – 1995. – **28**, № 6. – P. 717–728.
24. Beaucage G. // J. Appl. Cryst. – 1996. – **29**, № 2. – P. 134–146.
25. Hyeon-Lee J., Beaucage G., Prausnitz S.E., Vemury S. // Langmuir. – 1998. – **14**, № 20. – P. 5751–5756.
26. Reich S., Cohen Y. Phase separation of polymer blends in thin films // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. – 1981. – Vol. 19, № 8. – P. 1255–1267.
27. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V., Nesterov, A.E., Muzhev V.V., Lebedev E.V. // React. Funct. Polym. – 1997. – **33**, № 2–3. – P. 351–357.
28. Schmidt P.W. // J. Appl. Cryst. – 1991. – Vol. 24, № 5. – P. 414–435.
29. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
30. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Клыкова В.Д. // Коллоид. журн. – 1972. – **34**, № 2. – С. 231–233.
31. Клыкова В.Д., Чалых А.Е., Вершинин Л.В., Кулезнев В.Н., Авдеев Н.Н., Матвеев В.В., Яновский Ю.Г. // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1985. – **27**, № 4. – С. 724–730.
32. Kim H., Char K. // Korea-Australia Rheol. J. – 2000. – **12**, № 1. – P. 77–81.
33. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Бабич О.В. // Труды 25 Симпозиума по реологии. – Осташков, 2010. – С. 219–220.
34. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т., Гетманчук И.П., Бабич О.В., Гомза Ю.П. // Доповіді НАН України. – 2011. – № 2. – С. 137–143.
35. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Извозчикова В.А. // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1989. – **31**, № 6. – С. 417–420.
36. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1996. – **38**, № 2. – С. 362–374.
37. Гладышев Г.И., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. – 242 с.
38. Королев Б.А., Лачинов М.Б., Древаль В.Е., Зубов В.П., Виноградов Г.В., Кабанов В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1983. – **25**, № 11. – С. 2430–2434.
39. Fenouillot F., Cassagnau P., Majeste J.-C. // Polymer. – 2009. – **50**, № 8. – P. 1333–1350.

Поступила в редакцию

Реокінетика формування *in situ* наповнених аеросилом сумішей поліметилметакрилат/поліуретан

В.П. Шумський, Л.Ф. Косянчук, Т.Д. Ігнатова, Ю.П. Гомза, І.П. Гетьманчук, О.І. Антоненко, О.В. Бабіч, С.Д. Несін, Ю.В. Маслак

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

Методами віскозиметрії, ізотермічної калориметрії, світлорозсіяння і оптичної мікроскопії досліджені особливості реокінетики, кінетики утворення компонентів і фазового поділу при формуванні ненаповненої і наповненої аеросилом суміші поліметилметакрилат (ПММА)/поліуретан (ПУ). ПУ синтезований із макродіізоціанату на основі олігодіетиленглікольадипінату з молекулярною масою 800 і гексаметилендіізоціанату, взятих у співвідношенні 1:2, та триметилпропану як зшивача ланцюга. Показано, що введення аеросилу в вихідну реакційну суміш при ультразвуковому перемішуванні забезпечує нанорозмірність агрегатів наповнювача і сприяє кращому диспергуванню ПУ в ПММА. При цьому методом малокутового розсіяння рентгенівських променів встановлено, що аеросил в полімерній матриці практично повністю зберігає особливості своєї структурної організації. Морфологія кінцевого матеріалу і його механічні властивості визначаються реокінетикою процесу утворення суміші, який залежить від умов її формування.

Ключові слова: гель-точка, в'язкість, ступінь перетворення, наповнені полімерні суміші, фазовий поділ.

Rheokinetics of *in situ* formation of aerosil filled poly(methyl methacrylate)/polyurethane blend

V.F. Shumsky, L.F. Kosyanchuk, T.D. Ignatova, Yu.P. Gomza, I.P. Getmanchuk, O.I. Antonenko, O.V. Babich, S.D. Nesin, Yu.V. Maslak

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

The peculiarities of rheokinetics, kinetics of components synthesis and phase separation at the formation of unfilled and aerosil filled poly(methyl methacrylate) (PMMA)/polyurethane (PU) blend have been studied by the methods of viscometry, isothermal calorimetry, light scattering and optical microscopy. PU was synthesized from macrodiisocyanate based on oligodiethylene glycol adipate of molecular mass 800 and hexamethylene diisocyanate in the molar ratio 1:2 using trimethylolpropane as chain cross-linker. It is shown that the introduction of aerosil into initial reacting blend at the ultrasound mixing ensures nanosized aggregates of filler and the better dispersion of PU in PMMA. It is established by the method of small-angle X-ray scattering that aerosil in polymer matrix retains completely the peculiarities of own structural organization. Morphology and mechanical properties of formed materials are defined by the rheokinetics of blend formation depending on the conditions of this formation.

Key words: gel point, viscosity, degree of conversion, filled polymer blends, phase separation.