

УДК 541(64+127):532.135  
10.15407/polymerj.41.01.019

Структура та властивості

## Вплив природи поверхні нанонаповнювача на утворення *in situ* та морфологію суміші поліметилметакрилат/поліуретан

В.П. Шумський, Л.Ф. Косянчук, Т.Д. Ігнатова, І.П. Гетьманчук, О.І. Антоненко, Л.О. Воронцова, О.О. Бровко

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

*Досліджено вплив природи поверхні нанонаповнювача (аеросилу) на процес утворення (кінетику і реокінетику) суміші лінійний поліметилметакрилат – зшитий поліуретан. Показано, що введення гідрофобного аеросилу безпосередньо у реакційну суміш приводить до зниження швидкості як уретаноутворення, так і полімеризації метилметакрилату порівняно з такими при використанні гідрофільного (немодифікованого) аеросилу. Для наповненої гідрофобним аеросилом суміші реокінетичні криві залежності  $\eta(t)$  мають традиційний екстремальний вигляд, характерний для систем, в яких відбувається фазовий поділ. На відміну від цього для наповненої гідрофільним аеросилом суміші екстремум на залежності  $\eta(t)$  відсутній, що може бути зумовлено «вимушеною» сумісністю між компонентами суміші за наявності такого нанонаповнювача. Отримані результати узгоджуються з морфологією вивчених систем.*

**Ключові слова:** нанонаповнювачі, гідрофобізація, в'язкість, ступінь перетворення, полімерні суміші, фазовий поділ.

### Вступ.

Створення багатокомпонентних систем на основі полімерних сумішей, гібридних напів- і повних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) при комбінуванні жорстких і гнучких компонентів методом змішування *in situ* є перспективним способом отримання полімерних композиційних матеріалів з властивостями від підсиленних еластомерів до ударостійких пластиків.

Як правило, ВПС є двофазовими системами з різним ступенем дисперсності, від якого залежать їхні фізико-механічні властивості [1]. Для їх покращення необхідно отримати тоншу дисперсну структуру, що досягається використанням спеціальних добавок – компатибілізаторів. Відомо, що компатибілізаторами можуть бути мінеральні наповнювачі, які вводяться як у готові полімерні суміші [2, 3], так і у суміші, сформовані *in situ* [4]. Змінюючи міжфазний натяг наповнювачі полегшують диспергування однієї фази в іншій і стабілізують морфологію суміші [5].

Взаємодія полімеру з наповнювачем може бути різною. Одні полімери повністю змочують наповнювач, а інші мають тільки тенденцію до його змочування, і в цьому випадку полімер лише оточує частинку, але не прилипає до неї. Деякі полімери утворюють з окремими наповнювачами слабкі фізичні (ван-дер-Вальсові) зв'язки, а деякі сильніші – водневі. Між полімером і наповнювачем можуть бути і ковалентні хімічні

зв'язки. Взаємодія полімеру з наповнювачем визначає величину адгезії між ними. Чим більша адгезія, тим меншу тенденцію проявляють до агломерації частинки і тим краща отримана в результаті дисперсія. Адгезію і змочуваність між полімерами і наповнювачами можна поліпшити шляхом модифікації поверхні наповнювача. Фізична модифікація ґрунтується на адсорбційній взаємодії поверхневого модифікатора і наповнювача, а хімічна пов'язана зі зміною хімічної природи його поверхні при перебігу на ній тих або інших реакцій.

При хімічній модифікації часто використовують біфункціональні молекули, один кінець яких взаємодіє з наповнювачем, а другий – з полімером. При цьому особливо важливу роль відіграють прищеплені до наповнювача молекули, які мають власну молекулярну рухливість. Поява на межі поділу гнучких відтинків ланцюгів сприяє пластифікуванню макромолекул, що перебувають у граничному шарі, а отже, – і зміні властивостей наповненого матеріалу. Така модифікація була застосована у роботі [6], де спостерігали зменшення в'язкості та еластичного модуля зсуву полімерного композиту принаймні на один порядок величини.

Відомо [7], що на поверхні частинок аеросилу, який часто використовується як наповнювач для полімерних композиційних матеріалів, зазвичай містяться силанольні групи  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , у той час як зв'язки  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$

локалізовані всередині частинок. У середньому на  $100 \text{ \AA}^2$  поверхні припадає три  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  групи. Наявність цих груп зумовлює можливість хімічної модифікації поверхні аеросилу, зокрема при обробці частинок діоксиду кремнію силанами, які містять довгі вуглеводневі ланцюги, що сприяє гідрофобізації їхньої поверхні за рахунок утворення на ній органічних функціональних груп [7].

Раніше було показано [8, 9], що формування структур типу напів-ВПС у композиційному матеріалі поліметилметакрилат (ПММА)/поліуретан (ПУ) позитивно позначається на його властивостях, а введення немодифікованого аеросилу при ультразвуковому перемішуванні в реакційну суміш, в якій утворюється ВПС, істотно позначається на процесі її формування та кінцевій морфології матеріалу, зокрема сприяє кращому диспергуванню ПУ в ПММА, при цьому знижується модуль пружності ПММА, зменшується розривна напруга і значно збільшується розривне подовження. Модифікуючи поверхню аеросилу, тобто змінюючи гідрофільно-гідрофобний баланс твердих частинок наповнювача, можна очікувати на різний ступінь взаємодії наповнювача з фазами полімерної суміші та, відповідно, інші кінцеві властивості полімерного матеріалу.

У зв'язку з цим метою цього дослідження було вивчення впливу природи поверхні аеросилу при його безпосередньому введенні у вихідну реакційну суміш на процес формування *in situ* напів-ВПС ПММА/ПУ та морфологію кінцевих продуктів.

#### Експериментальна частина.

Об'єктами дослідження були лінійний ПММА, сітчастий ПУ та напів-ВПС ПММА/ПУ складу 70/30 % мас. Поліуретан синтезували з макродіізоціанату на основі олігодіетиленглікольадипінату з ММ 800 та гексаметилендіізоціанату, взятих за співвідношення 1:2, і триметилпропану (ТМП) як зшивача ланцюга. У готову уретанову суміш вводили розраховану кількість метилметакрилату (ММА) з розчиненням у ньому ініціатором (динітрилом азобісізомаєсної кислоти), концентрація якого становила  $10^{-2}$  моль/л. Для наповнення системи використовували високодисперсні аеросили з питомою поверхнею  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  і середнім розміром частинок 7 нм: немодифікований аеросил А-300 та модифікований АМ-300 (органогідрофобний продукт, що має гідрофобні властивості внаслідок прищеплення на його поверхні хлорорганічних силанів). Наповнювачі у кількості 3 % мас. вводили в реакційні суміші і ретельно перемішували їх за кімнатної температури протягом 20 хв. Немодифікований аеросил попередньо витримували 6 год. за температури  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  з метою видалення вологи.

Одначасні реакції поліпрієднання (утворення ПУ) та вільнорадикальної полімеризації (утворення ПММА) проводили за температури  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Кінетику утворення ПУ і ПММА вивчали методом ізотермічної калори-

метрії на приладі ДАК-1-1А. Розділення кінетичних процесів утворення ПУ та ПММА з експериментальних кривих тепловиділення при одночасному перебігу реакцій у суміші здійснювали згідно з методикою, описаною в роботі [10].

Реокінетичні характеристики вимірювали за постійної напруги зсуву  $\tau = 130 \text{ Па}$  на віскозиметрі ВПН-2 за температури  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  [11]. Межа допустимої похибки виміру в'язкості становила  $\pm 6 \%$ . Отверднення при реокінетичному дослідженні здійснювали до гель-точки. За гель-точку брали час  $t^*$ , за який в'язкість отвердіваючої системи досягає значення  $10^5 \text{ Па}\cdot\text{с}$  [12]. Слід зазначити, що ця величина не є однозначним індикатором гель-точки. Вона може бути також викликана іншими явищами, такими як склування або фазовий поділ [13]. Дійсний час гелеутворення  $t^*$ , який визначається з формальної умови гелеутворення як час, при якому  $\eta \rightarrow \infty$ , також визначали екстраполяцією до нуля часової залежності відношення  $\eta/\eta_0$  ( $\eta_0$  – початкова, а  $\eta$  – поточна в'язкість реакційної системи) в області різкого зростання в'язкості, як це було запропоновано в роботі [14]. Відмінність між цими способами оцінки  $t^*$  не перевищувала 5 %.

Дослідження морфології плівок отриманих напів-ВПС здійснювали методом світлової мікроскопії на оптичних мікроскопах “МБИ-6” та “PERAVAL interphako” в прохідному світлі у світлому полі за збільшення  $\times 225$ ,  $\times 300$ ,  $\times 500$ . Використовуючи цифрову камеру-окуляр МДС-320 і програмне забезпечення Score Photo, отримували мікрофотографії зразків досліджуваних плівок та проводили їх аналіз.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 наведені кінетичні криві утворення вихідних ПУ та ПММА, а також кінетичні криві їх утворення у суміші. Видно, що швидкість утворення вихідного ПУ (крива 1) значно вища за таку при формуванні нена-

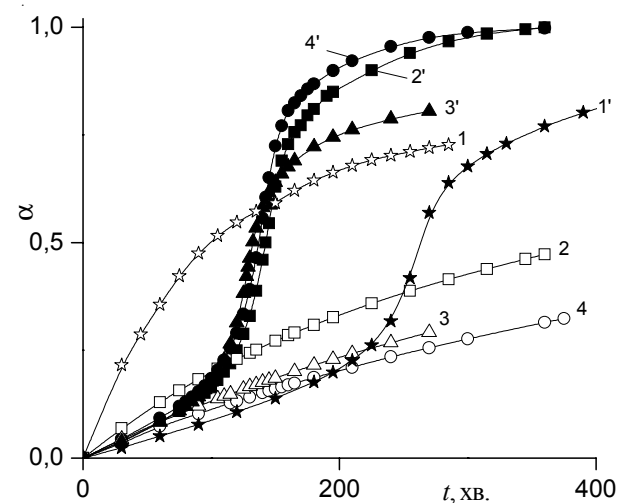


Рис. 1. Кінетичні криві утворення ПУ (1–4) і ПММА (1'–4') вихідних (1, 1') та в суміші ПММА/ПУ без (2, 2') і за наявності немодифікованого (3, 3') та модифікованого аеросилу (4, 4')

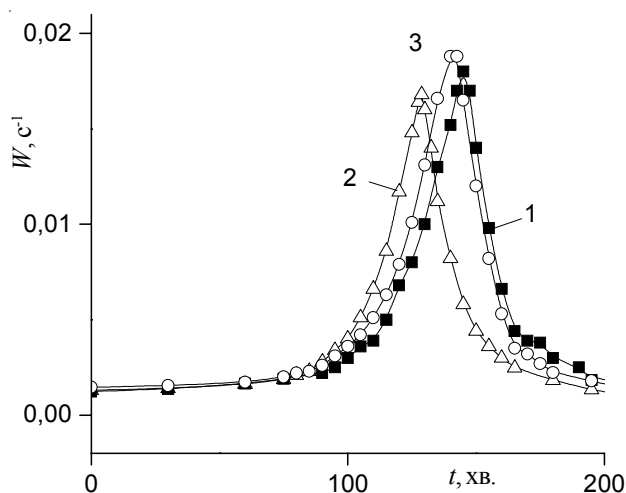


Рис. 2. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА в суміші ПММА/ПУ без (1) та за наявності 3 % мас. немодифікованого (2) і модифікованого аеросилу (3)

повненої суміші (крива 2). Це пов'язано з розбавленням уретанових компонентів метилметакрилатом, що приводить до зменшення їх частки в одиниці об'єму та закономірного зниження швидкості реакції. На відміну від ПУ швидкість полімеризації ММА при формуванні напів-ВПС (крива 2') збільшується в порівнянні з чистим ПММА (крива 1'). Це зумовлено зростанням в'язкості вихідної реакційної суміші внаслідок наявності в ній більш в'язких компонентів уретаноутворення. Результатом цього є зменшення рухливості макрорадикалів і швидкості обриву ланцюга відповідно, через що зростає і загальна швидкість полімеризації ММА [15].

Введення модифікованого і немодифікованого аеросилів в напів-ВПС у кількості 3 % мас. спричиняє незначне прискорення полімеризації ММА (рис. 1 і 2), зменшення швидкості утворення ПУ (рис. 1) і зниження константи швидкості цієї реакції (таблиця).

Зменшення швидкості і константи швидкості утворення ПУ за наявності наповнювача (як немодифікованого, так і модифікованого аеросилу) викликане незначним зростанням в'язкості вихідної системи, яке веде до зниження рухливості молекул, що реагують. Така поведінка досліджуваних систем відрізняється від результатів роботи [16], де в наповнених сумішах спостерігали прискорення реакцій утворення ПУ на основі оліготетраметиленгліколю і толуїлендіізоціанату (ТДІ).

Таблиця. Кінетичні параметри реакцій утворення ПУ та ПММА в суміші ПММА/ПУ без та за наявності 3 % мас. наповнювача

Склад суміші ПММА/ПУ	$K_{\text{ПУ}} \cdot 10^3$ , кг/(моль хв)	Час досягнення максимальної швидкості полімеризації, хв	Максимальна приведена швидкість полімеризації $W \cdot 10^2$ , хв <sup>-1</sup>
70/30	13,14	144,8	1,80
70/30+A	9,36	128,8	1,68
70/30+AM	7,66	141,1	1,89

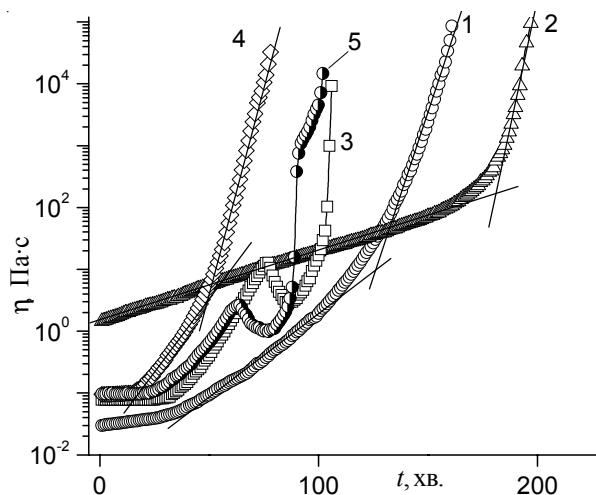


Рис. 3. Залежність в'язкості від часу реакції для ПММА (1), ПУ (2) і ненаповненої (3) та наповнених немодифікованим (4) і модифікованим аеросилом (5) сумішей ПММА/ПУ

Прискорення реакції автори пояснюють каталізом сечовиною, що утворюється з діізоціанату і вологи, адсорбованої на поверхні аеросилу. Зниження швидкості уретаноутворення в нашому випадку може бути зумовлене, крім наростання в'язкості вихідної системи при введенні аеросилу, ще й тим, що олігомерний діізоціанат має меншу рухливість у порівнянні з ТДІ, ТМП і ММА. Останні будуть досягати поверхні аеросилу і взаємодіяти з нею швидше. І все ж деяке прискорення реакції утворення ПУ в системі з А-300 порівняно з системою з АМ-300 можна також пояснити каталізом сечовинних груп, утворення яких можливо за рахунок наявності залишкової вологи на немодифікованій поверхні наповнювача А-300.

Стосовно швидкості полімеризації, то, як видно з рис. 2 і таблиці, введення кожного з аеросилів незначним чином позначається на цьому параметрі. Деяке зменшення часу досягнення максимальної приведеної швидкості полімеризації в обох випадках може бути пов'язане зі збільшенням в'язкості вихідної системи при її наповненні, а більш значне зменшення швидкості за наявності немодифікованого аеросилу – з більшим темпом наростання в'язкості в цій системі внаслідок зростання швидкості утворення ПУ порівняно з системою, яка містить модифікований наповнювач.

Розглянемо тепер результати дослідження впливу

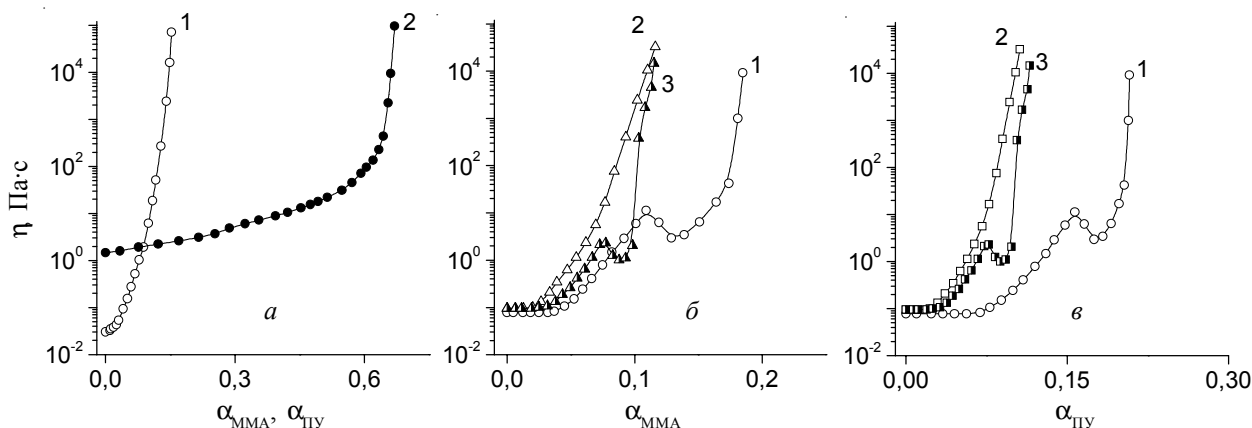


Рис. 4. Залежність в'язкості вихідних ПММА (1) і ПУ (2) від ступеня перетворення ММА ( $\alpha_{\text{ММА}}$ ) і ПУ ( $\alpha_{\text{ПУ}}$ ) (а) та ненаповненої (1) і наповнених немодифікованим (2) і модифікованим аеросилом (3) сумішей ПММА/ПУ від  $\alpha_{\text{ММА}}$  (б) і  $\alpha_{\text{ПУ}}$  (в)

модифікації поверхні аеросилу на реокінетику формування вибраної системи.

На рис. 3 подана залежність в'язкості ( $\eta$ ) від часу реакції ( $t$ ) у напівлогарифмічних координатах для ПММА, ПУ, ненаповненої суміші (ПММА/ПУ) і наповнених сумішей немодифікованим (ПММА/ПУ+А) і модифікованим (ПММА/ПУ+АМ) аеросилами. Видно, що зміна  $\eta$  при формуванні бінарної полімерної суміші ПММА/ПУ має екстремальний характер: після зростання  $\eta$  впродовж 65 хв спостерігається її спад до мінімуму за 86 хв (на ділянці, що, ймовірно, відповідає фазовому поділу суміші), а потім – подальше зростання  $\eta$  аж до гелі-точки (рис. 3).

Відомо, що в області аморфного фазового переходу як сумішей розплавів полімерів [17], так і двокомпонентної полімерної системи, що формується [8, 18, 19], залежності  $\eta$  від концентрації, часу або ступеня перетворення мають екстремальний характер. Автори зазначених робіт припускають, що механізм зниження  $\eta$  перед її зростанням у процесі реакції до гелі-точки аналогічний екстремальній зміні  $\eta$  при отриманні удароміцного полістиролу [18]. Було показано, що при деякому ступені конверсії відбувається перехід від системи, в якій неперервною фазою є гомогенний розчин каучуку в стиролі, до системи, в якій каучук виділяється як диспергована фаза в розчині полістиролу в стиролі. Цей розчин формує неперервну фазу, в якій каучук (при досягненні деякої концентрації полістиролу, що утворився при полімеризації) вже не розчиняється. Можна припустити, що в нашому випадку після фазового поділу вихідного гомогенного розчину ПУ, який формується в ММА, утворюється гетерогенна система, що складається із дисперсної поліуретанової фази і неперервного дисперсійного середовища – розчину ПММА в ММА. Це і зумовлює появу мінімуму на залежності  $\eta$  від  $t$  (рис. 3, крива 3).

При введенні у суміш дисперсного немодифікованого нанонаповнювача виявлений ефект нівелюється,

і хід кривої залежності  $\eta$  від  $t$  має традиційний вигляд (рис. 3, крива 4). Як видно, в'язкість у цій системі наростає дуже швидко, і  $t$  гелеутворення істотно зменшується, внаслідок чого фазовий поділ у системі не встигає відбутися, і вона, напевно, залишається у стані “вимушеної” (“кінетичної”) сумісності.

Стосовно впливу модифікованого аеросилу на реокінетику суміші ПММА/ПУ, то тут потрібно відмітити два моменти. По-перше, за наявності такого наповнювача сповільнюється темп збільшення  $\eta$  в процесі реакції порівняно з сумішшю ПММА/ПУ+А (рис. 3, криві 5 і 4). Зниження  $\eta$  реакційної суміші ПММА/ПУ+А за певного  $t$  у часовому діапазоні 20–60 хв, можливо, може визначатися тим, що у разі модифікованого аеросилу його частинки утворюють агрегати меншого розміру порівняно з немодифікованим. У разі наповнення модифікованим аеросилом фазовий поділ суміші (флуктуація  $\eta$ ) починається раніше і за меншої  $\eta$  порівняно з ненаповненою системою (рис. 3, криві 5 і 3). Це, ймовірно, визначається впливом наповнювача на фазову рівновагу в реакційній і деформованій системах.

Для визначення впливу кожного з компонентів на реокінетику при формуванні ненаповненої і наповненої сумішей ПММА/ПУ використовували дані з кінетики реакцій утворення як вихідних ПММА та ПУ, так і ПММА та ПУ, що формуються одночасно в сумішах (рис. 1). Були побудовані залежності  $\eta$  реакційної маси від ступеня перетворення кожного з компонентів суміші (рис. 4). Як видно, взаємне розташування кривих залежностей  $\eta(\alpha)$  на рис. 4 повністю визначається особливостями кінетики утворення обох компонентів у сумішах і відповідає розташуванню кривих залежностей  $\eta(t)$  на рис. 3.

Теоретичний розгляд залежності  $\eta(t)$  ґрунтується на концепції Скейлінга [20]. Цей підхід приводить до рівняння, яке, як передбачається, має виконуватися у безпосередній близькості до гелі-точки:

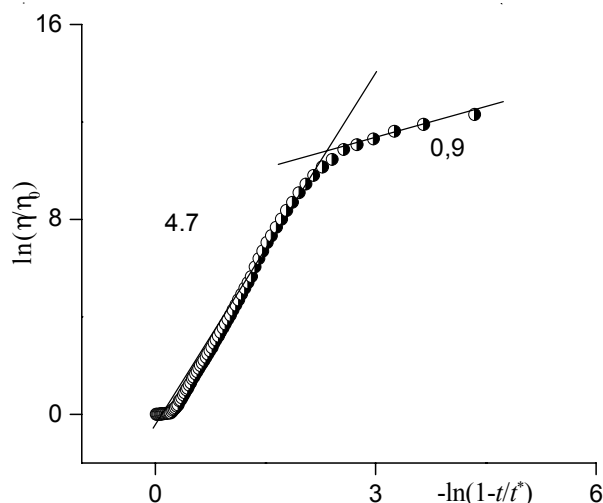


Рис. 5. Залежність в'язкості від часу в координатах рівняння (1) для суміші ПММА/ПУ+А

$$\eta = \eta_0 (1 - t/t^*)^{-b}, \quad (1)$$

де:  $t^*$  – час гелеутворення;  $b$  – “скейлінговий” коефіцієнт, який, згідно з теорією [20], повинен мати універсальне значення, що дорівнює  $0,7 \pm 0,07$ .

Проте, для багатьох систем [14, 20, 21] “скейлінговий” коефіцієнт не дорівнює теоретичному значенню і не постійний, а змінюється залежно від хімічної природи отвердіваючих компонентів, умов формування, температури, а також процесів мікрогелеутворення, що відбуваються задовго до втрати текучості системи. Для сумішей термодинамічно несумісних полімерів, що утворюються *in situ*, визначальним є процес фазового поділу [22].

У роботі [23] показано, що застосування скейлінгового підходу до реокінетичної кривої  $\eta(t)$  дає можливість виявляти ті зміни в реакційній і деформованій системі, які не позначаються безпосередньо на цій залежності, зокрема злам на залежності  $\ln(\eta/\eta_0)$  від  $\ln(1 - t/t^*)$  відповідає початку фазового поділу в сумішах полімерів.

Як впливає з рис. 3, залежність  $\eta(t)$  для наповненої немодифікованим аеросилом суміші має традиційний

вигляд (крива 4), що не передбачає фазового поділу в системі, проте на залежності  $\ln(\eta/\eta_0)$  від  $\ln(1 - t/t^*)$  (рис. 5) спостерігається злам, який аналогічно даним [23], дає змогу визначити  $t$  початку фазового поділу. Отже, формування як вихідної суміші ПММА/ПУ, так і наповнених модифікованим і немодифікованим аеросилами сумішей супроводжується фазовим поділом. Відзначимо, що скейлінгові коефіцієнти, вказані на рис. 5 біля відповідних прямолінійних ділянок, також не співпадають з його теоретичним значенням.

Про те, що досліджувані суміші є фазовоподіленіми системами свідчать і дані оптичної мікроскопії, наведені на рис. 6, які показують як змінюється структура кінцевих продуктів при наповненні їх аеросилами з різними гідрофільно-гідрофобними властивостями: модифікованим (гідрофобним) аеросилом з неактивною поверхнею і немодифікованим з активною поверхнею.

Для вихідної суміші (а) спостерігається утворення взаємопов'язаних періодичних структур, подібних тим, що формуються в сумішах на останніх стадіях фазового поділу за спінодальним механізмом, де зростання спінодальних структур відбувається без переходу до коалісценції та нуклеації [24]. Введення немодифікованого аеросилу приводить до утворення морфології з меншими розмірами структур (б), можливо, за рахунок “вимушеної” сумісності компонентів, чому сприяє міжмолекулярна взаємодія ПУ- і ПММА-збагачених фаз із полярними групами на поверхні немодифікованого аеросилу. Навпаки, при введенні в суміш модифікованого аеросилу спінодальні структури зберігаються, але збільшуються у розмірах (в) порівняно з вихідною сумішшю, оскільки в цій системі фазовий поділ починається раніше (рис. 3). Наявність наповнювача з неактивною поверхнею, вірогідно, і сприяє більш повному фазовому поділу внаслідок зменшення взаємодії його поверхні з полярними ПММА- та ПУ-збагаченими фазами.

#### Висновки.

Проведені дослідження показали, що гідрофобізація поверхні аеросилу призводить до незначного зниження швидкості реакції утворення ПУ в суміші щодо

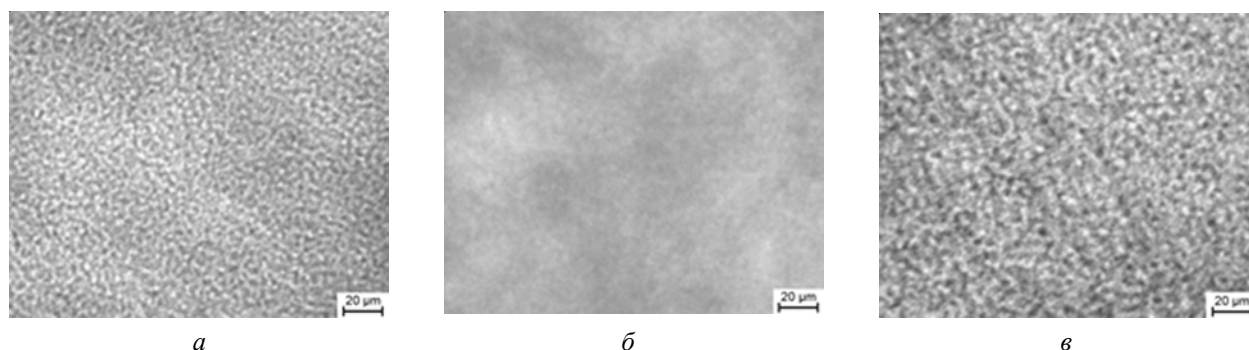


Рис. 6. Мікрофотографії сформованих *in situ* сумішей ПММА/ПУ без (а) та за наявності 3 % мас. немодифікованого (б) і модифікованого аеросилу (в)

такої при використанні немодифікованого наповнювача, що зумовлює і деяке зниження швидкості полімеризації ММА. Особливістю реокінетичної поведінки наповненої модифікованим аеросилом системи є екстремальна залежність  $\eta(t)$ , яка характерна і для вихідної суміші. Відсутність екстремуму на цій залежності

в разі використання немодифікованого наповнювача може бути пов'язана з "вимушеною" сумісністю між компонентами суміші за наявності нанонаповнювача. При цьому істотно зменшується час гелеутворення. Отримані результати узгоджуються з морфологією вивчених систем.

## Література

1. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. *Advances in Polymer Science*, 2007, 208: 1–234. [https://doi.org/10.1007/12\\_2007\\_116](https://doi.org/10.1007/12_2007_116)
2. Zaikin A.E. Bobrov G. B. Compatibilization of blends of incompatible polymers via filling. *Polym. Sci. Ser. A*, 2012, 54, no 8: 1275–1282. <https://doi.org/10.1134/S09655445X12070085>
3. Kelnar I., Khunova V., Kotek J., Kapralkova L. Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite. *Polymer*, 2007, 48, no 18: 5332–5339. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.062>
4. Lipatov Yu.S., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. Influence of solid surface on the compatibility in polymer blends produced in situ. *Europ. Polym. J.*, 2006, 42, no 11: 3102–3107. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.08.001>
5. Elias L., Fenouillot F., Majeste J.C., Cassagnau Ph. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer*, 2007, 48, no 10: 6029–6040. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.07.061>
6. Bigg D.M. Rheological behavior of highly filled polymer melts. *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, no 4: 206–210. <https://doi.org/10.1002/pen.760230408>
7. Katz H.S., Milewski D.V. Handbook of fillers and reinforcements for plastics (Rus.), Moscow: Khimiya, 1981: 736.
8. Shumsky V.F., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T., Getmanchuk I.P., Babich O.V., Gomza Yu.P. Effect of a nanofiller on the rheokinetics of the formation in situ of poly(methyl methacrylate) – polyurethane blend. *Reports Nat. Acad. Sci. Ukraine (Rus.)*, 2011, no 2: 137–143.
9. Shumsky V.F., Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Gomza Yu.P., Getmanchuk I.P., Antonenko O.I., Babich O.V., Nesin S.D., Maslak Yu.V. Rheokinetics of in situ formation of aerosil filled poly(methylmethacrylate)/polyurethane blend. *Polymer J. (Rus.)*, 2014, 36, no 11: 57–65.
10. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitskiy V.F. Kineticheskie osobennosti otverzheniya gibridnyh svyazuyushchih na osnove setchatogo poliuretana i polibutylmetakrilata. *Dokl. AN SSSR (Rus.)*, 1989, 307, no. 4: 883–887.
11. Lachinov M.B., Korolev B.A., Dreval' V.Ye., Cherep Ye.I., Zubov V.P., Vinogradov G.V., Kabanov V.A. Relation of autoacceleration at radical polymerization of methyl methacrylate in bulk with structural changes of polymerizing system, *Vysokomol. Soedin. Ser. A (Rus.)*, 1982, 24, no 10: 2220–2226.
12. Richter E.B., Macosko C.W. Viscosity changes during isothermal and adiabatic network polymerization. *Polym. Eng. Sci.*, 1980, 20, no 14: 921–927. <https://doi.org/10.1002/pen.760201402>
13. Winter H.H. Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G2 – G2 crossover? *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, no 22: 1698–1702. <https://doi.org/10.1002/pen.760272209>
14. Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Balashov I.N., Kazakov S.I., Malkin A.Ya. Cure rheokinetics and change in properties of a phenol-urethane composition: comparison of results obtained by different methods, *Polym. Sci. Ser. A*, 2001, 43, no 8: 826–833.
15. Gladyshev G.P., Popov V.A. Radical polymerization at high conversions (Rus.). Moscow: Nauka, 1974: 242.
16. Shejnina L.S. Issledovanie zakonornostej processa obrazovaniya poliuretanov v mnogokomponentnyh sistemah (Rus.): Dis. kand. him. Nauk, Kiev, 1983: 176.
17. Klykova V.D., Chalykh A.Ye., Vershinin L.V., Kuleznev V.N., Avdeev N.N., Matveev V.V., Yanovski Yu.G. Phase equilibrium, structure and properties of polystyrene–butadiene–styrene copolymer in the ply separation region. *Vysokomol. Soedin. Ser. A (Rus.)*, 1985, 27, no 4: 724–731.
18. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. Rheology in the processes of polymer formation and conversion (Rus.), Moscow: Khimiya, 1985: 240.
19. Kim H., Char K. Rheological behavior during the phase separation of thermoset epoxy/thermoplastic polymer blends. *Korea-Australia Rheol. J.*, 2000, 12, no 1: 77–81.
20. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Rheology: concepts, methods, applications (Rus.), St. Petersburg: Professiya, 2010: 557.
21. Zhavoronok E.S., Chalykh A.E., Kolesnikova E.F. Vliyanie prirody i funktsionalnosti jepoksidnyh oligomerov na reokinetiku ih otverzheniya, *Plast. Massy (Rus.)*, 2013, no 4: 16–20.
22. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T., Nesterov A.E. Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends. *Composite Interfaces*, 2011, 18, no 3: 185–236. <https://doi.org/10.1163/092764411X567530>
23. Shumsky V.F., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Getmanchuk I.P., Antonenko O.I. Rheokinetics of the formation of poly(methyl methacrylate), crosslinked polyurethane and its blend. The scaling approach, XIV Ukrayins'ka konferenciya z vysokomolekulyarnykh spoluk: tezy dopovidej, Kyiv, 15–18 zhovtnya, 2018: 117–119.
24. Jyotishkumar P., Ozdilek C., Moldenaers P., Sinturel C., Janke A., Pionteck J., Thomas S. Dynamics of phase separation in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)-modified epoxy/DDS system: kinetics and viscoelastic effects. *J. Phys. Chem., B*, 2010, 114, no 42: 13271–13281. <https://doi.org/10.1021/jp101661t>

Надійшла до редакції 27 грудня 2018 р.

## Влияние природы поверхности нанонаполнителя на образование *in situ* и морфологию смеси полиметилметакрилат/полиуретан

*В.Ф. Шумский, Л.Ф. Косьянчук, Т.Д. Игнатова, И.П. Гетманчук, О.И. Антоненко, Л.А. Воронцова, А.А. Бровко*

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

*Исследовано влияние природы поверхности нанонаполнителя (аэросила) на процесс образования (кинетику и реокинетику) и морфологию смеси линейный полиметилметакрилат – сшитый полиуретан. Показано, что введение гидрофобного аэросила непосредственно в реакционную смесь приводит к снижению скорости как уретанообразования, так и полимеризации метилметакрилата по сравнению с таковыми при использовании гидрофильного (немодифицированного) аэросила. Для наполненной гидрофобным аэросилом смеси реокинетические кривые зависимости  $\eta(t)$  имеют традиционный экстремальный вид, характерный для систем, в которых происходит фазовое разделение. В отличие от этого для наполненной гидрофильным аэросилом смеси экстремум на зависимости  $\eta(t)$  отсутствует, что может быть обусловлено «вынужденной» совместимостью между компонентами смеси при наличии такого нанонаполнителя. Полученные результаты согласуются с морфологией изученных систем.*

**Ключевые слова:** нанонаполнители, гидрофобизация, вязкость, степень преобразования, полимерные смеси, фазовое разделение.

## Effect of surface nature of nanofiller on the *in situ* formation and morphology of a poly(methyl methacrylate)/polyurethane blend

*V.F. Shumsky, L.F. Kosyanchuk, T.D. Ignatova, I.P. Getmanchuk, O.I. Antonenko, L.O. Vorontsova, O.O. Brovko*

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

*Creation of the multicomponent systems based on the polymer mixtures, semi- and full interpenetrating polymer networks at combining of rigid and flexible components by the method of *in situ* mixing is the perspective way of formation of polymer composite materials with properties changing from reinforced elastomers up to impact-resistant plastics. Introduction of fillers which are compatibilizers into such systems on the stage of forming facilitates dispersion of one phase in other and stabilizes morphology of mixture. Nature of surface of filler has considerable influence on these processes. The aim of this research was to determine an influence of surface nature of nanofiller (aerosil) on the process of formation (kinetics and rheokinetics) and morphology of a linear poly(methyl methacrylate) – cross-linked polyurethane blend. For this purpose isothermal calorimetry, rheokinetic measuring and optical microscopy were used as research methods. It was shown that the introduction of hydrophobic aerosil into the reaction mixture leads to a decrease in the rate of both urethane formation and polymerization of methyl methacrylate as compared to those using hydrophilic (unmodified) aerosil. For the mixture filled with hydrophobic aerosil, the rheokinetic curves of  $\eta(t)$  dependences have the traditional extreme form that is characteristic of systems in which phase separation occurs. In contrast, for the mixture filled with hydrophilic aerosil, the extremum in the  $\eta(t)$  dependence is absent, which may be due to the “forced” compatibility between the components of the mixture in the presence of such a nanofiller. The results obtained are consistent with the morphology of the studied systems.*

**Key words:** nanofillers, hydrophobization, viscosity, degree of conversion, polymer blends, phase separation.