

УДК 541(64+127):532.135

<https://doi.org/10.15407/polymerj.41.04.230>

Вплив модифікованого аеросилу на процес утворення, в'язкопружні та механічні властивості полімерних матриць на основі ПММА/ПУ ВПС

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

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

Досліджено вплив модифікованого гідрофобного аеросилу на утворення, в'язкопружні та механічні властивості взаємопроникних полімерних сіток поліметилметакрилат/поліуретан. Встановлено, що утворення, фазова морфологія та фізико-механічні властивості таких систем істотно залежать від кількості нанонаповнювача, який вводять у вихідну реакційну суміш. Виявлена залежність між значеннями ударної в'язкості та модуля механічних втрат свідчить про можливе розташування нанонаповнювача здебільшого у міжфазовій області. Показано, що найвище значення ударної в'язкості – важливої характеристики при визначенні удароміцності матеріалу – мають взаємопроникні полімерні сітки поліметилметакрилат/поліуретан, наповнені 1 % мас. гідрофобного аеросилу.

Ключові слова: взаємопроникні полімерні сітки, гідрофобізований аеросил, міжфазова область, фазовий поділ, морфологія.

Вступ.

Поліметилметакрилат (ПММА) – один з найпоширеніших пластиків – часто використовують з добавками різних модифікаторів, уведених з метою надання йому певних властивостей, необхідних для застосування в тій чи іншій галузі. Зокрема, для підсилення удароміцності ПММА вводять еластомери [1], в тому числі й поліуретани (ПУ). При цьому кінцевий матеріал, що поєднує корисні властивості ПММА і ПУ, може бути як традиційною сумішшю полімерів, так і взаємопроникними полімерними сітками (ВПС), де полімери утворюють за різними механізмами [2–4]. Як правило, хімічні реакції утворення компонентів у бінарних полімерних системах супроводжуються процесом фазового поділу [5], у результаті чого формуються фазово-поділені системи, морфологія і властивості яких залежать від багатьох чинників. Одним із таких чинників є введення в реакційну суміш різного роду компатибілізаторів, які, сприяючи підвищенню взаємодії між компонентами, поліпшують фізико-механічні властивості композиційного матеріалу. Відомо, що такими компатибілізаторами можуть бути мінеральні наповнювачі [6, 7], які за рахунок зміни міжфазового натягу в фазовоподіленій системі полегшують диспергування однієї фази в іншій і стабілізують морфологію суміші [8].

Раніше було встановлено [9], що наявність немодифікованого аеросилу в реакційній системі, в якій водночас відбуваються реакції утворення ПММА та ПУ,

істотно позначається як на хімічній кінетиці та процесі фазового поділу, так і на кінцевій морфології матеріалу і його властивостях. Наприклад, введення наповнювача в напів-ВПС ПММА/ПУ складу 70/30 % мас. сприяє кращому диспергуванню ПУ в ПММА, що приводить до зниження модуля пружності, зменшення розривної напруги і значного збільшення розривного подовження ПММА.

Відомо [10], що на поверхні частинок аеросилу звичайні є силанольні групи, в той час як зв'язки $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ локалізовані всередині частинок. У середньому на 100 \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. Змінюючи гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні твердих частинок наповнювача, можна очікувати на різний ступінь взаємодії наповнювача з фазами полімерної суміші та, відповідно, інші кінцеві властивості полімерного матеріалу. Крім того, важливе значення мають і розміри частинок наповнювача. Відомо [10], що аеросил має тенденцію до агломерації, утворюючи агрегати з розмірами більше 1 мкм. При гідрофобізації поверхня аеросилу стає неактивною і тенденція до агломерації зменшується, що сприяє досягненню

максимально можливої його дисперсності та рівномірному розподілу в полімерній суміші, а отже, можна очікувати на поліпшення властивостей наповнених гідрофобним аеросилом сумішей.

У зв'язку з цим доцільне вивчення умов формування сумішей ПММА/ПУ та їхніх властивостей при введенні в них високодисперсного модифікованого аеросилу АМ-300 з питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$ і середнім діаметром частинок 7 нм [10] (органогіліфільний продукт, що має гідрофобні властивості). Оскільки однією з найважливіших фундаментальних характеристик наповнених систем є критична концентрація структуроутворення наповнювача (порог перколяції), цікаво було оцінити вплив концентрації аеросилу АМ-300 (до і після порогу перколяції) як на процес утворення суміші, так і на її фізико-механічні властивості.

Експериментальна частина.

Об'єктами дослідження були сітчасті ПММА, ПУ та повні ВПС на їх основі ПММА/ПУ складу 80/20% мас. (такий склад суміші вибраний на основі результатів роботи [3]). Поліуретан синтезували з макродіізоціанату на основі олігодіетиленглікольадипінату (ОДА) з ММ 1500 і гексаметилендіізоціанату (ГМДІ), взятих за співвідношення 1 : 2, і триметилпропану (ТМП) як зшивача ланцюга. Вибір такого ПУ був зумовлений раніше отриманими результатами, за якими наявність у сумішах саме цього ПУ приводить до значного підвищення відносного подовження [9], що є хорошою передумовою для отримання кращих інших механічних властивостей, зокрема удароміцності ПММА. Крім того, в роботі [4] показано, що кращі удароміцні властивості мають системи, в яких ПММА підшитий, тому ми використовували зшивач триетиленгліколь диметакрилат (ТГМ) для отримання зшитого ПММА.

У готову уретанову суміш вводили розраховану кількість метилметакрилату (ММА) і ТГМ (концентрація $0,14 \text{ моль/л}$ з розчиненням у них ініціатором (динітрилом азобісізомаєсної кислоти), концентрація якого становила $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, і додавали наповнювач у кількості 1 або 7% мас. (відповідно до і після порогу перколяції), оскільки реологічним методом встановлено [11], що поріг перколяції модифікованого аеросилу АМ-300 становить 1,1% об. (або 3,0% мас.). Реакційні суміші ретельно перемішували протягом 20 хв. за кімнатної температури.

Одноточасні реакції поліприєднання (утворення ПУ) та вільнорадикальної полімеризації (утворення ПММА) проводили за $T = 60^\circ\text{C}$. Кінетику утворення ПУ і ПММА вивчали методом ізотермічної калориметрії на приладі ДАК-1-1А. Розділення кінетичних процесів утворення ПУ та ПММА з експериментальних кривих тепловиділення при одночасному перебігу реакцій у суміші здійснювали за методикою, описаною в роботі [12].

Оскільки хімічні реакції утворення компонентів ВПС на основі ПУ і ПММА супроводжуються фазовим поділом, паралельно методом світлорозсіяння за

методикою, описаною в [13, 14], досліджували цей процес залежно від кількості введеного наповнювача.

Аналіз морфології плівок ПММА/ПУ ВПС здійснювали методом світлової мікроскопії на оптичних мікроскопах МБИ-6 та PERVAL interphako в прохідному світлі у світлому полі за збільшення 225x і 500x. Використовуючи цифрову камеру-окуляр МДС-320 і програмне забезпечення Score Photo, отримували мікрофотографії досліджуваних структур.

В'язкопружні властивості сформованих плівок ПММА/ПУ ВПС досліджували методом динамічного механічного аналізу (ДМА) на приладі Q800 (TA Instruments, США). Для дослідження використовували прямокутні зразки розміром $13,0 \times 4,0 \times 1,0 \text{ мм}$. Вимірювання тангенса механічних втрат ($\tan\delta$), модуля механічних втрат (E'') і динамічного модуля пружності (E') проводили в режимі деформації розтягування за частоти вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц в діапазоні температур від -80 до $+230^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання 2 град/хв .

Фізико-механічні властивості плівок ПММА/ПУ ВПС оцінювали за такими методиками. Вимірювання показників міцності на розрив (σ_p) та відносного подовження (ϵ_p) здійснювали на модернізованій розривній машині 2166 P5 за швидкості руху верхньої траверси 10 мм/хв згідно з ГОСТ 14236. Для випробувань застосовували зразки у вигляді двосторонніх лопаток з довжиною робочої частини 40 мм , шириною 6 мм та товщиною 1 мм . Модуль пружності (E) визначали з отриманих залежностей навантаження – подовження зразків. Ударну в'язкість (a_n) оцінювали відповідно до ГОСТ 4647 на зразках без надрізу. Для кожного зразка у всіх фізико-механічних дослідженнях проводили 5 вимірювань. Похибка вимірювань не перевищувала 10%.

Результати досліджень та їх обговорення.

Кінетика утворення компонентів ПММА/ПУ ВПС.

У своїх дослідженнях ми використовували ММА зі стабілізатором, який інгібував початок полімеризації,

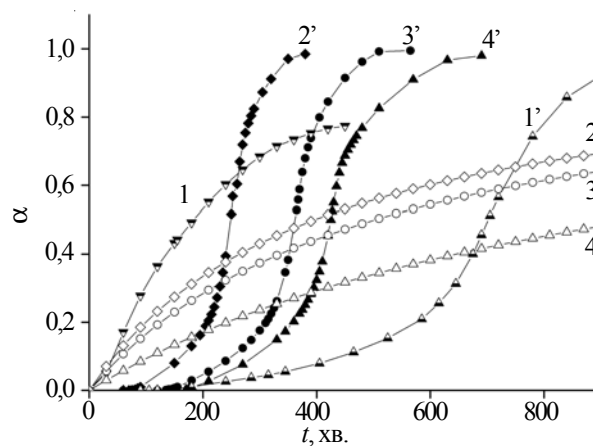


Рис. 1. Кінетичні криві утворення зшитих ПУ (1–4) та ПММА (1'–4') вихідних (1, 1') і в сумішах ПММА/ПУ без (2, 2') та за наявності 1 (3, 3') і 7% мас. АМ-300 (4, 4')

Таблиця 1. Кінетичні параметри реакцій утворення ПУ та ПММА в суміші ПММА/ПУ без та за наявності різної кількості наповнювача

Вміст АМ-300, % мас.	$K_{ПУ} \cdot 10^3$, кг/(моль·хв)	Час досягнення максимальної швидкості полімеризації, хв.	Максимальна приведена швидкість полімеризації ($W \cdot 10^2$), хв ⁻¹
0	12,12	250	1,74
1	9,59	367	1,24
7	5,26	428	1,03

що зумовлювало більший ступінь перетворення уретанових компонентів.

На рис. 1 наведені кінетичні криві утворення вихідних зшитих ПУ та ПММА, а також кінетичні криві їх утворення у ненаповненій та наповнених різною кількістю модифікованого гідрофобного аеросилу сумішах, а в табл. 1 – кінетичні параметри утворення ПУ і ПММА залежно від вмісту наповнювача.

З рис. 1 видно, що швидкість утворення вихідного ПУ (крива 1) значно вища швидкості уретаноутворення при формуванні ненаповненої ВПС (крива 2). Це пов'язано з розбавленням уретанових компонентів сумішшю ММА і ТГМ, що призводить до зменшення концентрації уретанових компонентів і закономірного зниження швидкості реакції. На відміну від ПУ, швидкість полімеризації зшитого ТГМ ММА (крива 2') при формуванні ВПС збільшується в порівнянні з чистим зшитим 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, відповідно, швидкості обриву ланцюга, через що зростає і загальна швидкість полімеризації ММА [15].

При введенні наповнювача у ПММА/ПУ ВПС і зростанні його вмісту спостерігається падіння швидкості обох реакцій (рис. 1, табл. 1). Зменшення швидкості й константи швидкості утворення ПУ за наявності різної кількості наповнювача спричиняється зростанням в'язкості вихідної системи, що призводить до зниження рухливості молекул, що реагують. Крім того, в гідрофобному аеросилі відсутні залишки води, і тому неможливе прискорення цієї реакції через катализ сечовиною, утворенням якої з адсорбованою на поверхні немодифікованого аеросилу А-175 водою і діізоціанатом автори робіт [16, 17] пов'язали прискорення реакції утворення наповнених ПУ на основі оліготетраметиленгліколю і толуїлендіізоціанату

На відміну від раніш досліджуваних наповнених напів-ВПС [9] і сумішей лінійних полімерів [18], в яких введення аеросилу пришвидшувало реакції полімеризації, при наповненні повних ВПС спостерігається уповільнення реакції утворення зшитого ПММА. З розрахованих приведених швидкостей полімеризації зшитого ПММА (рис. 2, табл. 1) видно, що швидкість спадає, а час досягнення максимального її значення зростає у ВПС ПММА/ПУ при збільшенні вмісту наповнювача.

З'ясування причин такої поведінки вимагає додаткових досліджень. Ми припускаємо, що вони можуть бути пов'язані з утворенням додаткових вузлів зшивання при полімеризації ММА в більш в'язких наповнених системах. Це може привести до можливого клітинного ефекту, наслідком якого і є зниження приведеної швидкості полімеризації та її уповільнення при введенні наповнювача.

Фазовий поділ і морфологія.

Відомо, що фазовий поділ у бінарних системах може відбуватися або за нуклеаційним, або за спінодальним механізмом. Якщо фазовий поділ відбувається за механізмом спінодального розпаду, то залежність $I = f(t)$ на його початкових стадіях описується співвідношенням [19]:

$$I = I_0 \exp[2R(q)t], \quad (1)$$

де: $2R(q)$ – фактор підсилення, який характеризує швидкість наростання флуктуацій концентрації при ізотермічному 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 [20]:

$$I \sim (t - t_0)^\beta, \quad (2)$$

де: t_0 – час початку фазового поділу.

Згідно з рівняннями (1) і (2), залежності $\ln I = f(t)$ і $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ мають бути прямолінійними з нахилом $2R(q)$ і β відповідно.

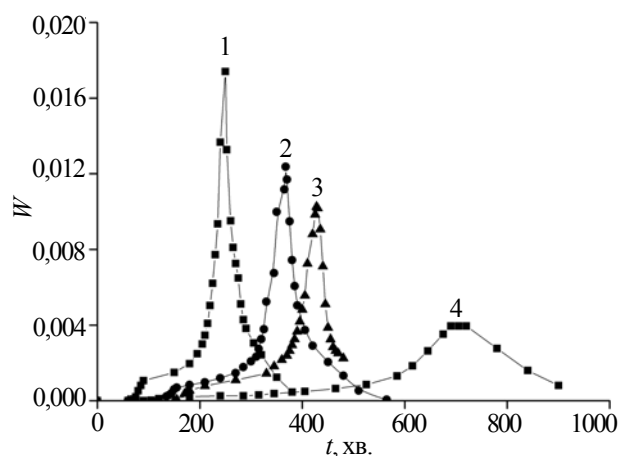


Рис. 2. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА з ТГМ у ПММА/ПУ ВПС без (1) і за наявності 1 (2) та 7 % мас. АМ-300 (3), а також вихідного ММА (4)

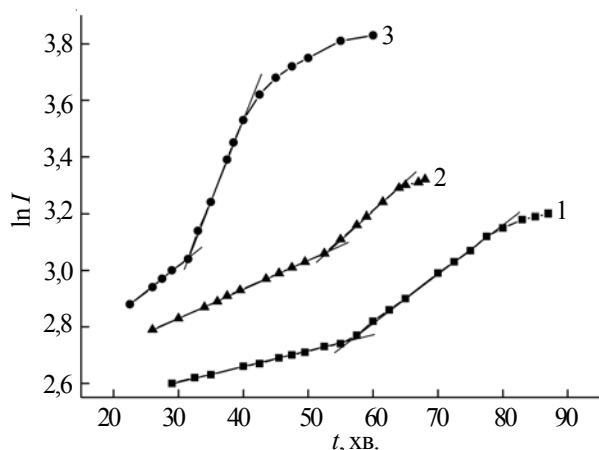


Рис. 3. Залежність $\ln I$ від часу для суміші ПММА/ПУ без (1) і за наявності 1 (2) та 7% мас. АМ-300 (3)

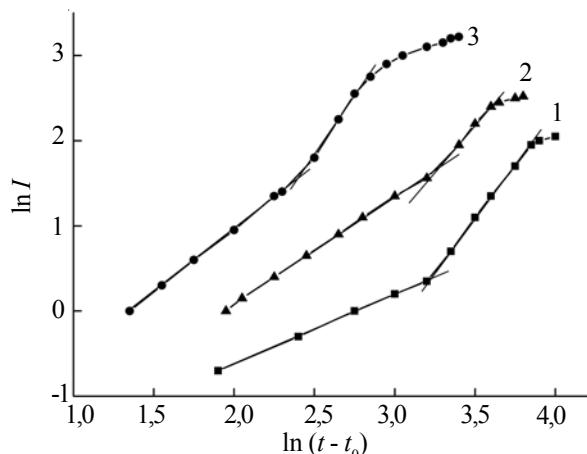


Рис. 4. Залежність $\ln I$ від $\ln(t-t_0)$ для суміші ПММА/ПУ без (1) і за наявності 1 (2) та 7% мас. АМ-300 (3)

Аналіз залежностей $\ln I = f(t)$ і $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$ для досліджуваних систем (рис. 3, 4), показує, що на початкових стадіях фазового поділу вони мають по дві прямолінійні ділянки, що свідчить про дві стадії фазового поділу. Оскільки на кожній його стадії виконується критерій і спінодального механізму (прямолінійність залежності $\ln I = f(t)$), і механізму нуклеації та росту (прямолінійність залежності $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$), то можна припустити, що фазовий поділ у цих системах відбувається за змішаним механізмом. (Відзначимо, що подібну поведінку ми спостерігали і для суміші лінійного ПММА зі зшитим ПУ [21]).

Відомо [22], що процес нуклеації і росту відбувається значно повільніше, ніж спінодальний розпад, а отже і швидкість наростання інтенсивності світлорозсіяння при нуклеаційному механізмі фазового поділу буде меншою, ніж при спінодальному. Оскільки, як видно з даних табл. 2, розраховані величини $2R(q)$ і β для ненаповненої і наповнених сумішей на першій стадії значно нижчі, ніж на другій, то, ймовірно, на першій стадії переважає нуклеаційний механізм, а на другій – спінодальний.

Дані табл. 2 також показують, що введення наповнювача АМ-300 у ПММА/ПУ ВПС і збільшення його концентрації сприяють процесу фазового поділу (зменшується час його початку та зростає швидкість), хоча при цьому також збільшується в'язкість системи та спадає швидкість обох реакцій, що мало б зменшувати і швидкість фазового поділу.

Такий результат відмінний від результату досліджен-

ня суміші лінійних ПММА і ПУ, в яку вводили немодифікований аеросил А-175 на стадії утворення [23]. В останньому випадку наповнювач сповільнював процес фазового поділу, причому збільшення його концентрації від 1 до 5% мас. підсилювало цей ефект. Можливо, така відмінність пояснюється, по-перше, структурою утворюваних компонентів (лінійною або зшитою), а по-друге – природою поверхні наповнювача і розмірами його частинок. Гідрофобний модифікований аеросил не має на своїй поверхні функціональних груп, які сприяли б утворенню водневих зв'язків між ними та карбонільними групами ($C=O$), наявними як в ПУ, так і у ПММА, і таким чином АМ-300 не може бути компатибілізатором суміші ПММА/ПУ на відміну від немодифікованого аеросилу А-175, силанольні групи ($Si-OH$) якого утворюють водневі зв'язки з ПУ і ПММА.

Із табл. 2 видно, що при введенні у суміш 1% мас. АМ-300 (до порогу перколяції) швидкість фазового поділу порівняно з ненаповненою системою збільшується меншою мірою, ніж при введенні 7% мас. (після порогу перколяції), тобто утворення структурної сітки наповнювача [11] і значне зростання при цьому в'язкості системи, які мали б сприяти уповільненню фазового поділу, що спостерігалось для раніше досліджених нами систем [23], в суміші зшитих ПММА і ПУ діють протилежним чином. Відзначимо, що подібні ефекти (поглиблення процесу фазового поділу) мали місце і при введенні дисперсних наповнювачів у ВПС іншої хімічної природи на стадії їх формування [24].

Таблиця 2. Параметри фазового поділу суміші ПММА/ПУ без і за наявності різної кількості АМ-300

Вміст АМ-300, % мас.	Час початку		β_1	β_2	$2R(q) \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	
	фазового поділу, хв.	2-ї стадії фазового поділу, хв.				
					1-а стадія	2-а стадія
0	29	55	0,83	2,20	0,09	0,28
1	26	52	1,20	2,33	0,17	0,33
7	22,5	32	1,47	2,44	0,29	0,96

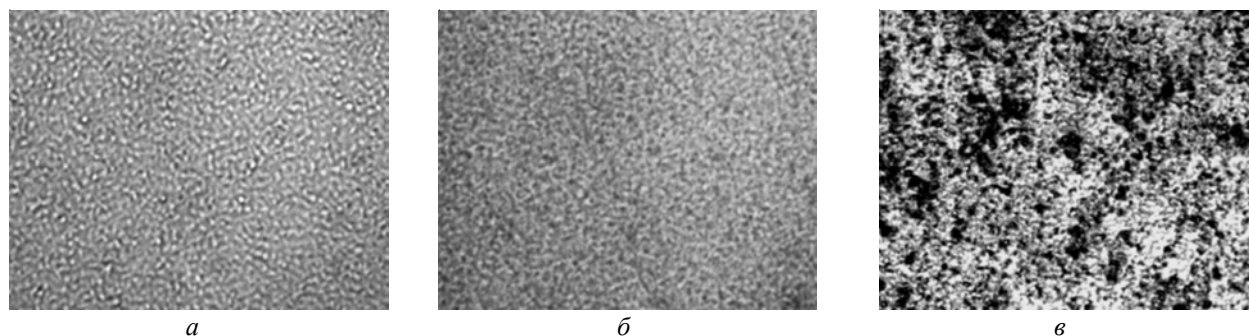


Рис. 5. Мікрофотографії ВПС, сформованих без (а) та за наявності 1 (б) і 7% мас. АМ-300 (в). Збільшення 225х

На рис. 5 наведено мікрофотографії плівок отриманих ВПС. Як видно з рис. 5а, для вихідної суміші 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 [25]. Уведення 1% мас. модифікованого аеросилу мало змінює як швидкість фазового поділу, так і морфологію ВПС (рис. 5б), можливо, за рахунок того, що за такого вмісту наповнювача не утворюється структурна сітка і в'язкість системи змінюється незначно. При збільшенні кількості наповнювача до 7% мас. частинки аеросилу утворюють структурну сітку, яка гальмує диспергування одного компонента в іншому, сприяє швидкому фазовому поділу та утворенню фазовоподільних структур з нерівномірним розподілом (рис. 5в).

В'язкопружні властивості.

З рис. 6 видно, що для вихідної ПММА/ПУ ВПС складу 80/20% мас. на температурних залежностях $\tan\delta$ (крива 1) та E'' (крива 1') спостерігаються низько- та високотемпературний релаксацийні переходи, що відповідають фазам ПУ та ПММА, між якими визначається перехідна область у вигляді підвищення рівня механічних втрат. Такий проміжний релаксацийний перехід більш виражений на залежностях $E'(T)$ і є наслідком рухливості кінетичних одиниць у міжфазовій області (МФО). Отже, ПММА/ПУ ВПС є двофазовою полімерною системою з наявністю між ними дифузних перехідних шарів. Подібна фазова морфологія спостерігалася і для напів-ВПС ПММА/ПУ такого ж складу при використанні лінійного ПММА [26].

Як відомо, вплив наповнювачів на в'язкопружні властивості полімерного матеріалу зумовлено їхньою взаємодією з полімерною матрицею [27–31]. Уведення в ПММА/ПУ ВПС різної кількості гідрофобного наповнювача АМ-300 також змінює морфологію суміші і характер в'язкопружної поведінки. Це проявляється насамперед у тому, що для наповнених ВПС релаксацийні переходи на залежностях $\tan\delta(T)$ та $E'(T)$ стають більш чітко вираженими, особливо релаксацийний перехід, що відповідає МФО (рис. 6). Цей перехід відбувається у широкому інтервалі температур, а зростання вмісту

АМ-300 приводить до збільшення його інтенсивності, хоча температура максимуму майже не змінюється. Для ВПС з 7% мас. АМ-300 (після порогу перколяції) інтенсивність релаксацийного переходу в міжфазовій області значно більша, ніж для ВПС з 1% мас. АМ-300 (до порогу перколяції).

Показано, що формування ВПС за наявності АМ-300 приводить також до зменшення температури

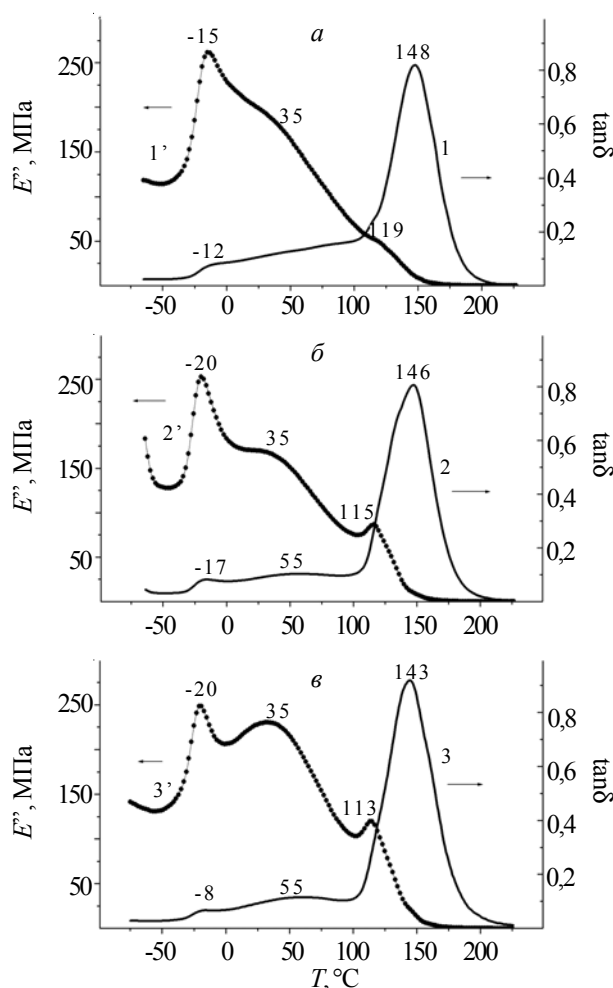


Рис. 6. Температурні залежності $\tan\delta$ (1–3) та E'' (1'–3') для ПММА/ПУ ВПС без (а) та за наявності 1 (б) і 7% мас. АМ-300 (в)

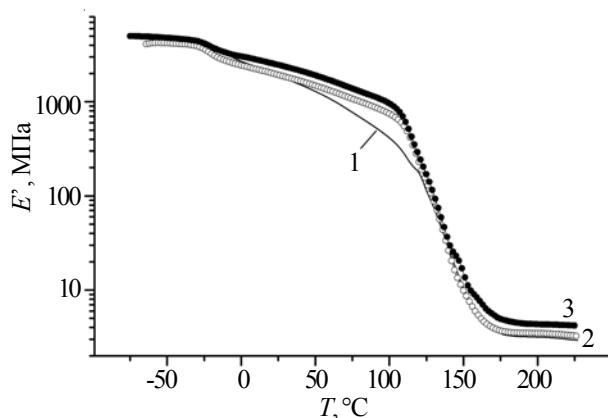


Рис. 7. Температурні залежності E' для ПММА/ПУ ВПС без (1) і за наявності 1 (2) і 7% мас. АМ-300 (3)

релаксаційних переходів (рис. 6), що відповідають фазам ПУ та ПММА. Це може вказувати на утворення більш дефектних сіток цих фаз внаслідок стеричних перешкод, зумовлених наявністю наповнювача в процесі їх формування. Отже, можна припустити, що при введенні гідрофобного АМ-300, в процесі формування ПММА/ПУ ВПС наночастками наповнювача заповнюється вільний об'єм полімерної системи, й одночасно збільшується кількість дефектних пор. Збільшення релаксаційного максимуму E'' в міжфазовій області з підвищенням концентрації наповнювача може вказувати на наявність значної кількості наповнювача саме в перехідному шарі, де збільшується частка дефектних пор і вільного об'єму для рухливості кінетичних одиниць.

Характер температурних залежностей E для суміші без наповнювача та з 1 і 7% мас. АМ-300 майже однаковий (рис. 7), але для вихідної полімерної матриці спостерігається більш плавне поступове зниження значень E' на початку релаксаційного переходу, що відповідає ПММА складовій (крива 1), а для наповненої ВПС значення E' в інтервалі температур від 25 до 125 °С значно вище (криві 2 і 3). Це дає підстави вважати, що наявність АМ-300 покращує термостійкість полімерної суміші ПММА/ПУ.

Водночас, аналіз залежностей $E'(T)$ показав, що вплив вмісту наповнювача на значення E залежить від стану, в якому перебуває полімер (рис. 8). У високоеластичному стані (за $T=200$ °С) наявність наповнювача АМ-300 та збільшення його вмісту приводить до зростання E (крива 3). У той же час в склоподібному стані (за $T=-60$ °С) при введенні АМ-300 зменшується

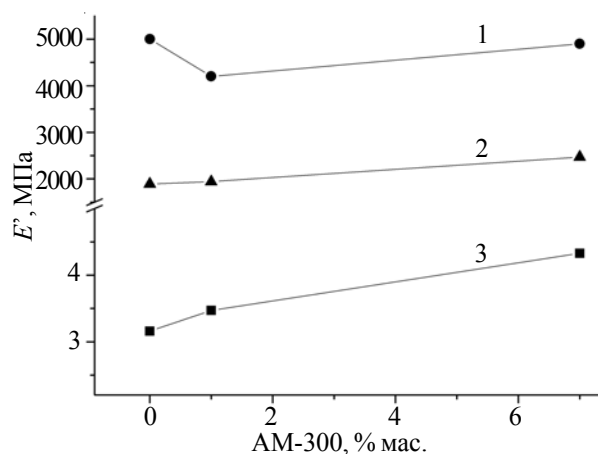


Рис. 8. Залежність E' від вмісту АМ-300 для ПММА/ПУ ВПС у склоподібному стані за температури -60 (1) і 25 °С (2) та у високоеластичному стані (3)

модуль пружності полімеру ($E'_{\text{скл}}$), і найнижче його значення спостерігається за вмісту 1% мас. АМ-300 (крива 1). За кімнатної температури (25 °С) досліджувана полімерна система також перебуває в склоподібному стані, але ця температура є температурою експлуатації для багатьох полімерів, і тому вплив вмісту АМ-300 на E' проаналізовано окремо та показано, що за $T=25$ °С збільшення вмісту наповнювача повільно підвищує значення E' (крива 2). Відомо, що величина E полімерів у склоподібному стані значною мірою визначається фізичними зв'язками в системі [32]. Отже, можна припустити, що перерозподіл фізичних зв'язків у наповненій ПММА/ПУ ВПС залежить від вмісту наповнювача, але в'язкопружні властивості також визначаються температурою, за якої використовується полімерний матеріал.

Фізико-механічні властивості.

Результати вимірювань фізико-механічних характеристик ненаповнених і наповнених ПММА/ПУ ВПС наведені в табл. 3, з якої видно, що ці характеристики залежно від кількості аеросилу змінюються по-різному. Так, за 1%-вого наповнення досягається найкраща ударна в'язкість (23,7 кДж/м²) і збільшується міцність на розрив, але зменшується відносне подовження порівняно з ненаповненою ВПС. За 7%-вого наповнення знижується і відносне подовження, і ударна в'язкість, проте зростають показники міцності на розрив (50 МПа).

Порівняння фізико-механічних характеристик, наведених у табл. 3, з даними роботи [9] показало помітне збільшення розривної міцності композиту (σ_p),

Таблиця 3. Фізико-механічні властивості ПММА/ПУ ВПС без і за наявності різної кількості АМ-300

Вміст АМ-300, % мас.	a_n , кДж/м ²	E , ГПа	σ_p , МПа	ε_p , %
0	20,6	1,15	43,3	20,0
1	23,7	1,26	46,0	13,7
7	11,9	1,26	50,0	6,0

наповненого 1 % мас. (0,455 % об.) модифікованого аеросилу АМ, у порівнянні з композитом, наповненим 3 % мас. немодифікованого аеросилу А ($\sigma_p = 46$ і 33,3 МПа відповідно). Збільшення концентрації аеросилу АМ до 7 % мас. (3,31 % об.) приводить до величини $\sigma_p = 50$ МПа – зростання невелике, але все ж помітне. Значне підвищення значення σ_p за об'ємного вмісту 0,455 % гідрофобного аеросилу АМ – результат нетривіальний і вимагає деяких коментарів.

Частка вільного об'єму за температури склування (T_g) для полімерів має універсальне значення $f_c = 0,025 \pm 0,003$ і практично не залежить від молекулярної маси та будови макромолекул [33]. У разі гетерогенних полімерних систем (сумішей і наповнених полімерів) вона може досягати величини 0,080–0,086 [34], що пояснюється існуванням у таких матеріалах протяжних розпушених перехідних дифузних областей і граничних шарів. У суміші ПММА/ПУ складу 80/20 % мас. за концентрації модифікованого аеросилу 1 і 7 % мас. об'ємна частка наповнювача становить 0,00455 і 0,0331 відповідно. Тому можна припустити, що всі частинки (або агрегати) аеросилу розташовані в “небезпечних” порах бінарної полімерної матриці. Вони ніби “зашивають” дефектні пори і перешкоджають розвитку тріщин при розтягуванні композиційного матеріалу і, тим самим, збільшують σ_p . Особливо це яскраво проявляється за малої концентрації наповнювача. До такого ж висновку прийшли автори роботи [35] при дослідженні механічних властивостей композиції бінарна полімерна матриця – сажа.

Максимальне значення іншої важливої інтегральної механічної характеристики – ударної в'язкості, що визначає міцність ударостійкого полімерного композиту, також припадає на малий вміст наповнювача (1 % мас.) у матеріалі (рис. 9).

Такий ефект, певно, також пов'язаний із “зашиванням” дефектних пор у матеріалі коагуляційними структурами, утвореними наночастинками аеросилу [36]. У той же час збільшення концентрації гідрофобного

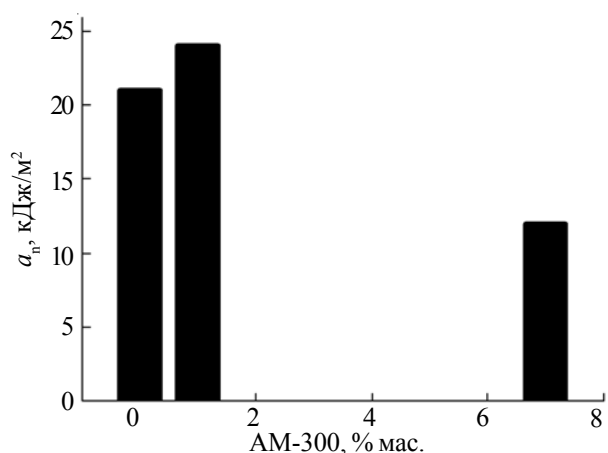


Рис. 9. Залежність ударної в'язкості ПММА/ПУ ВПС від вмісту АМ-300

аеросилу до 7 % мас. (3,31 % об.) приводить до зниження ударної в'язкості, як це показано на рис. 9. Щоб зрозуміти таку залежність ударної в'язкості від концентрації нанонаповнювача треба докладніше зупинитися на визначенні ударної в'язкості і впливу на неї деяких факторів. Під ударною в'язкістю мається на увазі здатність матеріалу чинити опір ударному руйнуванню. Мірою такого опору є робота (або енергія), яку необхідно затратити, щоб зруйнувати зразок. Зрозуміло, що чим більша енергія такого руйнування, тим краще матеріал чинить опір удару, тим він більше в'язкий. Пластичні матеріали на відміну від крихких більш в'язкі. Це пояснюється тим, що при ударному руйнуванні пластичного матеріалу робота руйнування витрачається не тільки на розрив міжмолекулярних зв'язків і утворення тріщини, а й на інтенсивне пластичне деформування матеріалу в малій області навколо вершини тріщини. У крихких матеріалах пластичних деформацій практично немає. Кількісною мірою ударної в'язкості є робота, витрачена на утворення тріщини з поверхнею, що дорівнює одиниці. Ударна в'язкість (a_n) дорівнює відношенню роботи руйнування (A) до площі поверхні тріщини (S_{tp}):

$$a_n = A/S_{tp} \quad (3)$$

Чим вища a_n , тим краще матеріал чинить опір дії ударного навантаження.

Експерименти показують, що величина a_n залежить не тільки від матеріалу зразка, а й від його форми та розмірів, а також від умов проведення випробувань – форми і розмірів тіла, що здійснює удар, його швидкості. Рельєфна (не гладка) поверхня, а також наявність мікротріщин на бічних гранях зразка для вимірювань призводять до зниження ударної в'язкості.

Аналіз приведених вище температурних залежностей E' (рис. 6) показує, що за температури 35 °С, яка належить перехідній дифузійній області, максимум втрат, у порівнянні з вихідною ненаповненою системою, спочатку знижується за концентрації наповнювача 1 % мас., а потім сильно зростає за 7 %-вої його концентрації. Таке збільшення втрат може бути пов'язано з тим, що значна частина наповнювача розташована в перехідному шарі, структура якого стає більш пухкою (зростає частка вільного об'єму, що взагалі характерно для сумішей полімерів [37]). Це призводить, в свою чергу, до збільшення частки дефектних пор і до зменшення ударної в'язкості в системі з 7 % мас. наповнювача.

Висновки.

Проведені дослідження показали, що процес утворення наповненої ПММА/ПУ ВПС, а також її фазова морфологія та фізико-механічні властивості істотно залежать від кількості гідрофобізованого аеросилу, який вводиться у ВПС на стадії її утворення. Виявлена залежність між значеннями ударної в'язкості та модуля механічних втрат свідчить про можливе розташування нанонаповнювача здебільшого у міжфазовій області.

Показано, що найкраще значення ударної в'язкості – важливої характеристики при визначенні удароміцності матеріалу – мають ВПС, наповнені 1 % мас. гідрофобного аеросилу. Зроблено припущення, що показники

ударної в'язкості в наповнених ВПС визначаються коагуляційними структурами, утвореними наночастинками аеросилу.

Література

1. Michler G.H. High-Impact Rubber-Modified Polymers. In book: Electron microscopy of polymers. Berlin: Springer, 2008: 351–371. ISBN 978-3-540-36352-1.
2. Kim S.C., Klempner D., Frisch K.C., Radigan W., Frisch H.L. Polyurethane interpenetrating polymer networks. I. Synthesis and morphology of polyurethane–poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. *Macromolecules*, 1976, **9**, no. 2: 258–263. <https://doi.org/10.1021/ma60050a016>
3. Heim Ph., Wrotecki C., Avenel M., Gaillard P. High-impact cast sheets of poly(methyl methacrylate) with low-levels of polyurethane. *Polymer*, 1993, **34**, no. 8: 1653–1660. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90324-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90324-4)
4. Bird S.A., Clary D., Jajam K.C., Tippur H.V., Auad M.L. Synthesis and characterization of high performance, transparent interpenetrating polymer networks with polyurethane and poly(methyl methacrylate). *Polym. Eng. Sci.*, 2013, **53**, no. 4: 716–723. <https://doi.org/10.1002/pen.23305>
5. 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**, no. 3: 185–236. <https://doi.org/10.1163/092764411X567530>
6. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. Effect of the interface with solid on the interfacial region in the blends of linear polymers formed in situ. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **102**, no. 5: 4646–4651. <https://doi.org/10.1002/app.24659>
7. 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. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.08.001
8. 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>
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. 1: 57–65.
10. Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov. Pod red. P.G. Babayevskogo. Moscow: Khimiya, 1981: 736.
11. Shumsky V.F., Kosyanchuk L.F., Davidenko V.V., Getmanchuk I.P., Antonenko O.I., Sirovets A.P. Rheological characteristics of hydrophobic aerosil dispersions in the hydrocarbon medium. Rheopexy and a percolation threshold. *Polymer J. (Rus.)*, 2018, **40**, no. 1: 23–30. <https://doi.org/10.15407/polymerj.40.01.023>
12. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitskiy V.F. Kineticheskie osobennosti otverzheniya gibridnykh svyazuyushchih na osnove setchatogo poliuretana i polibutilmetakrilata. *Dokl. AN SSSR (Rus.)*, 1989, **307**, no. 4: 883–887.
13. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V., Nesterov A.E., Muzhev V.V., Lebedev Y.V. Kinetics of the step-growth polymerization of epoxide in the presence of the linear polyurethane. Effect of the phase separation of components. *React. Funct. Polym.*, 1997, **33**, no. 2–3: 351–357. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00074-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00074-6)
14. 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**, no. 9: 772–780. <https://doi.org/10.1002/pi.925>
15. Gladyshev G.P., Popov V.A. Radical polymerization at high conversions. (Rus.). Moscow: Nauka, 1974: 242.
16. Lipatova T.E., Shejnina L.S. O vliyanii aerosila na kinetiku formirovaniya linejnykh poliuretanov. *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 1976, **18**, no. 1: 44–47.
17. Shejnina L.S. Issledovanie zakononomernostej processa obrazovaniya poliuretanov v mnogokomponentnykh sistemah: Dis. kand. him. Nauk, Kiev, 1983: 176.
18. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Antonenko O.I. Kinetics of the in situ formation of a blend of two linear polymers: effect of aerosil. *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 2005, **47**, no. 6: 1042–1045.
19. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. Light scattering of polymer solutions during liquid-liquid phase separation. *Eur. Polym. J.*, 1970, **6**, no. 8: 1105–1112. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(70\)90135-7](https://doi.org/10.1016/0014-3057(70)90135-7)
20. Okada M., Fujimoto K., Nose T. Phase separation induced by polymerization of 2-chlorostyrene in a polystyrene/dibutyl phthalate mixture. *Macromolecules*, 1995, **28**, no. 6: 1795–1800. <https://doi.org/10.1021/ma00110a011>
21. Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Grishchenko V.K., Bus'ko N.A., Antonenko O.I., Babich O.V., Sil'chenko Yu.A., Maslak Yu.V., Shumskii V.F. Features of the in situ formation of a linear poly(methyl methacrylate)–crosslinked polyurethane blend in the presence of an oligomeric initiator. *Polymer Science, Ser. A*, 2014, **56**, no. 2: 173–183. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14020072>
22. Siggia E.D. Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. *Phys. Rev. A*, 1979, **20**, no. 2: 595–605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.20.595>

23. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Antonenko O.I.* Relationship of chemical kinetics and phase separation in filled blends of linear polymers formed in situ. *Ukr. Chem. J. (Rus.)*, 2007, **73**, no. 5: 53–58.
24. *Brovko O.O.* Obernennya faz v poliuretanovmisnykh vzayemoprornykhnykh polimernykh sitkakh ta yikhni vlastyvosti: Avtoref. dys... d-ra khim. nauk, Kyiv, 2007: 36.
25. *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>
26. *Babkina N.V., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Antonenko O. I., Vorontsova L.A., Babich O.V.* Features of the formation, the phase structure, viscoelastic and mechanical properties of the binary polymer matrices based on poly(methyl methacrylate), modified by crosslinked polyurethane. *Polymer J. (Ukr.)*, 2016, **38**, no. 1: 24–33.
27. *Lipatov Yu.S.* Fiziko–khimicheskiye osnovy napolneniya polimerov. Moscow: Khimiya, 1991: 260. ISBN 5-7245-0453-7
28. *Lipatov Yu.S.* Phase separation in filled polymer blends. *J. Macromol. Sci. Part B: Physics*, 2006, **45**, no. 5: 871–888. <https://doi.org/10.1080/15583720600824615>
29. *Kosyanchuk L.F., Babkina N.V., Yarovaya N.V., Antonenko O.I.* Features of thermal and viscoelastic behavior of filled blends of linear polyurethane and poly(methyl methacrylate), formed in situ. Influence of the nature of polyurethane. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. (Rus.)*, 2009, no. 2: 53–60.
30. *Kosyanchuk L.F., Yarova N.B., Babkina N.V.* Features of thermal and vyazkouprugoo behavior formed in situ filled with mixtures of linear polyurethane and polystyrene. *Polymer J. (Rus.)*, 2013, **35**, no. 4: 362–368.
31. *Babkina N.V., Alekseeva T.T., Grishchuk S.I., Lipatov Yu.S.* Influence of the kinetics of the formation of semi-interpenetrating polymer networks on the viscoelastic properties in the presence of modified aerosils. *Ukr. Chem. J. (Rus.)*, 2002, **68**, no. 8: 107–110.
32. *Nil'sen L.* Mekhanicheskiye svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy. Moscow: Khimiya, 1978: 312.
33. *Ferri Dzh.* Vyazkouprugiye svoystva polimerov. Moscow: IL, 1963: 552.
34. *Lipatov Yu.S.* Fizicheskaya khimiya napolnennykh polimerov. Moscow: Khimiya, 1977: 304.
35. *Tkhakakhov R.B., Pshikhachev A.G., Baragunova L.V., Al-Khoulani Ya.* The strengthening of polar polymer blends with small carbon additives and the relaxation properties of the blends. *Polymer Science, Ser. A*, 2014, **56**, no. 3: 346–351. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1403016X>
36. *Rebinder P.A.* Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur. In book: *Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur*. Moscow: Nauka, 1966: 3–16.
37. *Kuleznev V.N.* Smesi polimerov. Moscow: Khimiya, 1980: 304.

Надійшла до редакції 5 серпня 2019 р.

Влияние модифицированного аэросила на процесс образования, вязкоупругие и механические свойства полимерных матриц на основе ПММА/ПУ ВПС

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

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

Исследовано влияние модифицированного гидрофобного аэросила на образование, вязкоупругие и механические свойства взаимопроникающих полимерных сеток полиметилметакрилат/полиуретан. Показано, что образование, фазовая морфология и физико-механические свойства таких систем существенно зависят от количества нанонаполнителя, введенного в исходную реакционную смесь. Установленная зависимость между значениями ударной вязкости и модуля механических потерь свидетельствует о возможном расположении нанонаполнителя главным образом в межфазной области. Показано, что наилучшее значение ударной вязкости – важной характеристики при определении ударопрочности материала – имеют взаимопроникающие полимерные сетки полиметилметакрилат/полиуретан, наполненные 1 % мас. гидрофобного аэросила.

Ключевые слова: взаимопроникающие полимерные сетки, нанонаполнитель, гидрофобный аэросил, межфазная область, фазовое разделение, морфология.

Effect of modified aerosil on the formation process, viscoelastic and mechanical properties of polymer matrices based on PMMA/PU IPNs

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

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

The influence of modified hydrophobic aerosil on the formation, viscoelastic and mechanical properties of interpenetrating polymer networks (IPNs) of poly(methyl methacrylate)/polyurethane has been investigated. It was established that the introduction of a nanofiller directly into the reaction mixture and an increase in its concentration causes the slowdown of both reactions: polymerization and urethane formation. The process of phase separation that accompanies chemical reactions takes place in two stages. The nucleation mechanism is preferred at the first stage; the spinodal mechanism is preferred at the second one. The formation of the phase-separated morphology of the obtained structure is confirmed by the results of optical microscopy: at the nanofiller concentration of 1 % (by weight) interconnected periodic structures are formed, and at the concentration of 7 % (by weight) structures with non-uniform distribution of phases are formed. The established relationship between the values of impact strength and the mechanical loss modulus indicates a possible location of the nanofiller mainly in the interfacial region. It has been shown that IPN with 1 % (by weight) of hydrophobic aerosil has the best value of impact strength. It is assumed that the impact strength for the filled IPNs is determined by the coagulation structures formed by the aerosil nanoparticles.

Key words: interpenetrating polymer networks, nanofiller, hydrophobic aerosol, interfacial region, phase separation, morphology.