

УДК 541.64:678.06

*Л.Ф. Косянчук, О.І. Антоненко, Т.Д. Ігнатова, Н.В. Бабкіна, О.В. Бабіч,  
О.М. Горбатенко, О.О. Бровко*

## КІНЕТИКА УТВОРЕННЯ, В'ЯЗКОПРУЖНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОПТИЧНО ПРОЗОРИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ СІТОК ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ПОЛІУРЕТАН

Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України, м. Київ, Україна

У роботі отримано оптично прозорий матеріал з високими показниками фізико-механічних властивостей на основі послідовних взаємопроникних полімерних сіток, що утворюються *in situ* – поліметилметакрилат/поліуретан з олігоестерною складовою. При дослідженні кінетичних закономірностей полімеризації метилметакрилату у таких системах встановлено, що зі збільшенням кількості поліуретанової складової зростає швидкість полімеризації метилметакрилату внаслідок підвищення в'язкості системи. При цьому незалежно від кількості поліуретану (15, 20 або 25 мас.%) утворюються оптично прозорі матеріали з коефіцієнтом світлопропускання ~90%. Методом динамічного механічного аналізу показано, що модифікація зшитого поліметилметакрилата сітчастим поліуретаном приводить до зниження значень модуля пружності, а значення модуля втрат зростають при збільшенні вмісту поліуретану, що свідчить про зниження крихкості та покращення ударостійкості склоподібного матеріалу. За результатами дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів встановлено, що наявність поліуретану у їх складі приводить до зростання ударної міцності і відносного подовження при розриві та зменшення модуля Юнга. Знайдено, що найкращими показниками міцності на розрив, розривного подовження та ударної міцності за Шарпі мають взаємопроникні полімерні сітки поліметилметакрилат/поліуретан, які містять 20% поліуретанової складової.

**Ключові слова:** взаємопроникні полімерні сітки, кінетика полімеризації, оптично прозорий матеріал, в'язкопружні та механічні властивості, ударна в'язкість.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-83-90

### **Вступ**

При створенні високотехнологічних прозорих полімерних матеріалів зростають вимоги до їх властивостей, зокрема одночасної високої оптичної прозорості та певного набору фізико-механічних показників, в тому числі високої стійкості до удару. Класичним способом одержання удароміцних пластиків є додавання у високомодульний, в багатьох випадках крихкий, полімер деякої кількості еластомерів [1,2].

Одним з широко використовуваних пластиків є поліметилметакрилат (ПММА). Хоча проблемою його удароміцності займаються досить давно [3], але, час від часу, вона виникає знову, тому питання створення такого матеріалу і на даний час залишається актуальним. Для

його вирішення нерідко застосовують процес формування сумішей *in situ*, зокрема систем на основі послідовних взаємопроникних сіток (ВПС) [3,4]. Як еластомер часто використовують поліуретани (ПУ), які містять зазвичай фрагменти гексаметилендіізоціанату (ГМДІ). В роботі [3] наведені результати дослідження ударної в'язкості зразків підшитого діетиленглікольдиметакрилатом ПММА, який містив різну кількість ПУ (від 2 до 20 мас.%), що утворювався у вихідній суміші з оліготетраметиленгліколю (ОТМГ) ММ 2000, ГМДІ та триізоціанатного адукту ГМДІ за різного співвідношення останніх. При проведенні комплексних досліджень було встановлено, що властивості кінцевого матеріалу, зокрема оптичні та механічні, зале-

жать від його морфології, насамперед від розміру доменів ПММА, утворюваних в неперервній ПУ матриці [3]. Ці розміри, в свою чергу, визначаються щільністю шивки набухлої поліуретанової сітки на початку полімеризації в ній метилметакрилату (ММА). Чим більша щільність шивки, тим більша тенденція до утворення взаємопов'язаних структур, характерних для ВПС. Проте, якщо на початку полімеризації ММА поліуретанова сітка має велике значення  $M_c$ , утворюється доменна структура. Матеріали з різною морфологією (від доменної до взаємонеperервної) одержували, змінюючи параметри синтезу ПУ і ПММА (вміст компонентів, природу і кількість ініціатора полімеризації, кількість каталізатора, мольне співвідношення  $NSO/OH$  та три/діізоціанат). Знайдено, що оптимальне значення ударної в'язкості і модуля пружності мають суміші з розмірами доменів ПММА в ПУ матриці від 0,2 до 1 мкм, що досягається при вмісті ПУ 3–7% і певних умовах синтезу. При цьому матеріали є оптично прозорими.

В роботах [4,5] для модифікації ПММА, зшитого триметиллол-пропантриметакрилатом, теж використовували ПУ на основі етеру ОТМГ ММ 650. ПУ утворювався при різному співвідношенні ОТМГ і триметиллолпропану (ТМП) з використанням різних діізоціанатів (ГМДІ або 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ)). У разі полімеризації ММА, який містив інгібітор, утворювалась послідовна ВПС, якщо ММА був без інгібітора, полімеризація і уретаноутворення відбувалися одночасно. Досліджуючи в'язкопружні і механічні властивості одержаних ВПС, автори встановили, що оптимальні значення модуля пружності, температури склування, ударної в'язкості і світлопропускання має послідовна ВПС ПММА/ПУ складу 80/20 мас.%, в якій ПУ сформований на основі ГМДІ.

В роботах [3–5] наведено системний пошук та детальні дослідження з отримання удароміцного ПММА з використанням ПУ на основі олігоетерів. Проте, відсутні такі дослідження з модифікації ПММА поліуретанами на основі олігоестерів. Є лише наші попередні дослідження [6,7], в яких показано, що модифікація лінійного ПММА поліуретаном на основі олігодітиленглікольадипінату в кількості 30 мас.% приводить до зниження модуля пружності і збільшення розривного подовження, але одержаний полімерний матеріал не має достатньої прозорості (коефіцієнт світлопропускання дорівнює лише ~70–80%). На підставі цього виникає необхідність дослідити можливість одержан-

ня оптично прозорого удароміцного ПММА, модифікованого поліуретаном на основі олігоестеру.

Відомо [8,9], що властивості сумішей лінійних полімерів, одержаних *in situ*, та ВПС визначаються умовами їх формування. Мета даної роботи – дослідження кінетики реакцій утворення ПММА і ПУ з олігоестерною складовою в суміші, фазового поділу, який може відбуватися при перебігу реакцій, а також в'язкопружних, механічних і оптичних властивостей одержаних систем.

#### *Експериментальна частина*

Об'єктами дослідження були сформовані *in situ* суміші ПММА, зшитого триетиленглікольдиметакрилатом (ТГМ), з ПУ складу 75/25; 80/20; 85/15 мас.%. Концентрація ТГМ у всіх зразках була однаковою і складала 0,21 моль/л. Зшитий ПУ синтезували форполімерним способом з макродіізоціанату на основі ГМДІ і олігодітиленглікольадипінату (ОДА) молекулярної маси 1500 у мольному співвідношенні 2:1, та ТМП як зшивача ланцюга. У готову ПУ суміш вводили розраховану кількість ММА та ТГМ з розчиненням у них ініціатором радикальної полімеризації (динітрилом азобісізомаєляної кислоти) у кількості 0,005 моль/л. Концентрація каталізатора уретаноутворення (дибутиллауренату олова) складала 0,0032 моль/л. Формування сумішей проводили в термошафі, витримуючи зразки 8 годин за температури 60°C та 16 год за температури 80°C.

Кінетику формування суміші вивчали методом ізотермічної калориметрії на приладі ДАК-1-1А за температури 60°C. Слід зауважити, що в експериментах використовували ММА фірми ACROS Organics (ММА, 99%), без видалення з нього стабілізатора, що уповільнювало реакцію полімеризації. З іншого боку, використання каталізатора уретаноутворення в значній кількості, навпаки, прискорювало уретаноутворення, що приводило до значного ступеня перетворення макродіізоціанату вже на її початку (~50–60%). На цій підставі вважали, що сформовані в таких умовах суміші є послідовними ВПС, одержаними *in situ*. Тому криві на термограмах калориметра відносили повністю до реакції полімеризації, а не виходячи із припущення про адитивний внесок теплоти утворення кожного компонента суміші в сумарне тепловиділення при її формуванні.

Для визначення можливого фазового поділу, який часто спостерігається під час формування таких сумішей, вибрані системи дослі-

джені методом світлорозсіання за методикою, описаною в роботі [8].

Електронні спектри пропускання одержаних зразків знімали на спектрофотометрі VSU-2P.

В'язкопружні властивості зшитих ПММА, ПУ та їх сумішей досліджували методом динамічного механічного аналізу (ДМА) на приладі TA Instruments DMA Q800 у режимі розтягнення в інтервалі температур від  $-70$  до  $220^{\circ}\text{C}$ . Вимірювання тангенса механічних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) і динамічного модуля пружності ( $E'$ ) здійснювали в режимі вимушених синусоїдальних коливань з частотою  $10$  Гц зі швидкістю нагріву  $2$  град/хв. Значення  $T_c$  визначали з температурних залежностей механічних втрат за положенням максимуму  $\text{tg}\delta$ .

Вимірювання показників міцності на розрив ( $\sigma_p$ ) та відносного подовження ( $\varepsilon_p$ ) здійснювали на модернізованій розривній машині 2166 P5 при швидкості руху верхньої траверси  $10$  мм/хв згідно з ГОСТ 14236. Для випробувань використовували 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 за Шарпі ( $a_n$ ) оцінювали відповідно до ГОСТ 4647 на зразках без надрізу. Для кожного зразка у всіх фізико-механічних дослідженнях виконували  $5$  вимірювань. Похибка вимірювань не перевищувала  $10\%$ .

#### Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені криві полімеризації ММА в залежності від складу суміші. Тут прослідковуються закономірні зміни у швидкості полімеризації: зі збільшенням кількості ПУ складової зростає швидкість полімеризації ММА, що пов'язано зі зростанням в'язкості вихідної системи за рахунок в'язкості ПУ складової [10]. Це і викликає зменшення швидкості обриву ланцюга та зростання швидкості полімеризації в цілому.

Про це також свідчить рис. 2, де показані приведені швидкості полімеризації ММА. Видно, що приведена швидкість падає зі зменшенням кількості ПУ в суміші, а час досягнення її максимального значення зростає.

За даними методу світлорозсіання за час перебігу хімічних реакцій інтенсивність світлорозсіання сумішами не змінюється, що свідчить про відсутність фазового поділу в системі. Це корелює з коефіцієнтом світлопропускання готових отверднених плівок, який складає  $\approx 90\%$  (рис. 3). Це може бути зумовлено або тим, що

компоненти ВПС термодинамічно сумісні, або ж, якщо вони несумісні, то розмір фазовоподілених доменів дуже малий для того, щоб бути зафіксованим методом світлорозсіання [11]. Крім того, компоненти мають однаковий показник заломлення ( $1,49$  за температури  $20^{\circ}\text{C}$ ). У результаті всі вивчені суміші є оптично-прозорими матеріалами.

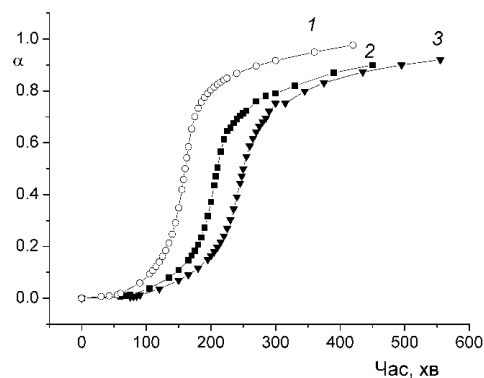


Рис. 1. Кінетичні криві полімеризації ММА у ВПС зі складом (ПММА-ТГМ)/ПУ, мас. %: 1 – 75/25; 2 – 80/20; 3 – 85/15

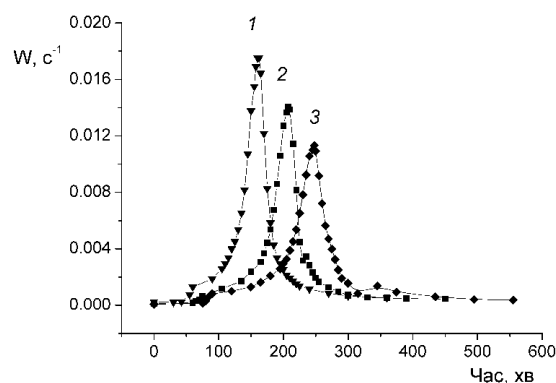


Рис. 2. Приведені швидкості полімеризації ММА у ВПС зі складом (ПММА-ТГМ)/ПУ, мас. %: 1 – 75/25; 2 – 80/20; 3 – 85/15

Для визначення ступеня завершеності обох реакцій у вивчених послідовних ВПС була проведена екстракція плівки з найбільшим вмістом ПУ (25%) в етилацетаті – розчиннику ПММА та складових ПУ. Окрім того, етилацетат є зручним розчинником для екстракції, оскільки його температура кипіння складає  $78^{\circ}\text{C}$ .

За  $6$  год екстракції з наступним висушуванням до постійної ваги вибраного зразка його вага не змінилася, що є свідченням задовільної завершеності обох реакцій.

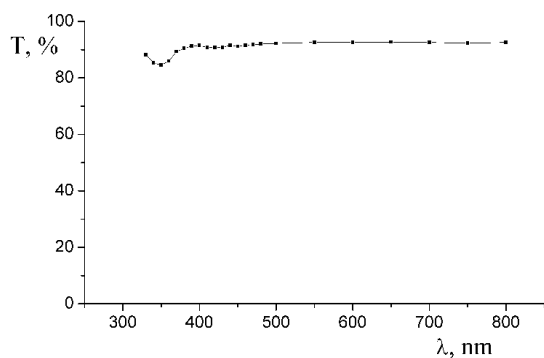


Рис. 3. Спектр пропускання плівки ВПС на основі (ПММА-ТГМ)/ПУ складу 80/20 мас.%

Відомо, що для ударостійких полімерних матеріалів існує залежність між ударною міцністю та динамічними механічними характеристиками [12]. Раніше методом ДМА було показано, що фазова структура полімерної суміші на основі лінійного ПММА та сітчастого ПУ утворюється з двох фаз та квазісумісної міжфазової області. Аналіз релаксаційних кривих з використанням функції Гаусса показав, що зростання вмісту ПУ приводить до значного зменшення частки ПММА фази та збільшення частки міжфазової області в системі [13]. Тому актуальним виявилось питання щодо дослідження динамічних механічних характеристик полімерної суміші, в якій зшитий ПММА модифіковано сітчастим ПУ.

На рис. 4 і 5 наведені температурні залежності  $\text{tg } \delta$  та  $E''$  для вихідних компонентів зшитого ПММА-ТГМ (крива 1), сітчастого ПУ (крива 2) та ВПС (ПММА-ТГМ)/ПУ зі складом 85/15 (крива 3), 80/20 (крива 4) та 75/25 мас. % (крива 5), відповідно. Відомо, що механічні втрати характеризують здатність матеріалу розсіювати механічну енергію, перетворюючи її в теплову [12,14]. Можливість поглинати велику кількість енергії при руйнуванні є важливою характеристикою ударостійкого матеріалу.

За даними температурних залежностей механічних втрат  $\text{tg } \delta$  (рис. 4) вихідний зшитий ПММА-ТГМ (крива 1) має широкий релаксаційний перехід, в інтервалі від 100 до 180°C ( $T_c=140^\circ\text{C}$ ) та високе значення  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$  в діапазоні температури склування, що свідчить про значну гетерогенність цього аморфного полімеру, тоді як для вихідного сітчастого ПУ спостерігається доволі вузький релаксаційний максимум (крива 2) при  $-15^\circ\text{C}$  (табл. 1). Показано, що при модифікації зшитого ПММА 15 та 20 мас. % ПУ релак-

саційний максимум, що відповідає ПУ фазі, відсутній на температурній залежності  $\text{tg } \delta$  (рис. 4, криві 3 та 4), і фіксується у вигляді плеча тільки для ВПС (ПММА-ТГМ)/ПУ складу 75/25 мас. % (крива 5). У той же час висота піку, що відповідає фазі ПММА, поступово знижується при зростанні вмісту ПУ (рис. 4, криві 3–5), а значення  $T_{c2}$  зростає (табл. 1), що свідчить про обмеження сегментальної рухливості в фазі ПММА.

Температурні залежності модуля втрат  $E''$  для (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС показують наявність малоінтенсивного максимуму в діапазоні склування ПУ фази навіть при 15 мас. % ПУ (рис. 5, крива 3), що підтверджує двофазовість цієї полімерної суміші. При цьому значення  $E''$  залишаються низькими у всьому діапазоні температур дослідження. Для ВПС з 20 мас. % ПУ на залежностях  $E''(T)$  спостерігається один широкий релаксаційний перехід (рис. 5, крива 4), що може вказувати на існування значної міжфазової ділянки, в якій відбувається суміщення компонентів при формуванні такої системи [15]. Збільшення вмісту ПУ до 25 мас. % приводить до виявлення чіткого максимуму ПУ фази та підвищення зна-

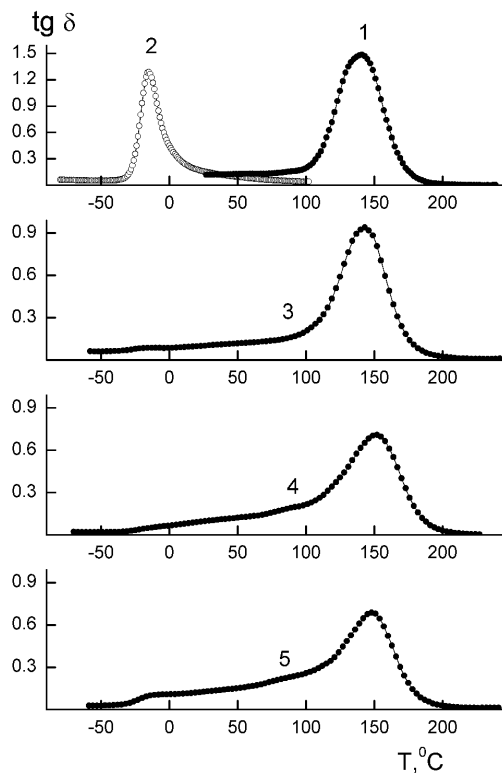


Рис. 4. Температурні залежності тангенса механічних втрат для сітчастого (ПММА-ТГМ) (1), сітчастого ПУ (2) та ВПС зі складом (ПММА-ТГМ)/ПУ, мас. %: 3 – 85/15; 4 – 80/20; 5 – 75/25

Таблиця 1

## В'язкопружні властивості ПММА, ПУ та (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС

(ПММА-ТГМ)/ПУ	T <sub>c1</sub> , °C	tgδ <sub>max1</sub>	T <sub>c2</sub> , °C	tgδ <sub>max2</sub>	T=25°C			M <sub>c</sub>
					E', МПа	E'', МПа	tgδ	
100/0	–	–	140	1,48	3130	365	0,117	4120
0/100	–15	1,30	–	–	3,72	0,59	0,156	–
85/15	–	–	142	0,94	1475	150	0,101	4850
80/20	–	–	151	0,71	2404	235	0,097	4250
75/25	–10	0,10	147	0,68	1965	250	0,126	4010

чень E'' в діапазоні температур від –60 до майже 70°C (крива 5). Збільшення значень E'' свідчить про можливість підвищення ударостійкості [12] модифікованого зшитого ПММА при зростанні вмісту ПУ.

Температурні залежності модуля пружності показують стрімке падіння E' в діапазоні переходу зі склоподібного стану в високоеластичний (ділянка релаксаційного переходу) як для вихідних компонентів, так і для ВПС (рис. 6). Для ВПС (ПММА-ТГМ)/ПУ (криві 3–5) спостерігається суттєве зниження E' в діапазоні релаксаційного переходу, що відповідає фазі ПММА, а на ділянці склування ПУ зменшення E' не-

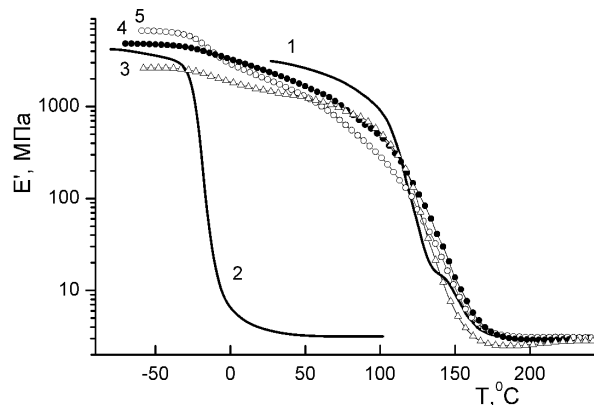


Рис. 6. Температурні залежності модуля пружності E' для сітчастого (ПММА-ТГМ) (1), сітчастого ПУ (2) та ВПС зі складом (ПММА-ТГМ)/ПУ, мас.-%: 3 – 85/15; 4 – 80/20; 5 – 75/25

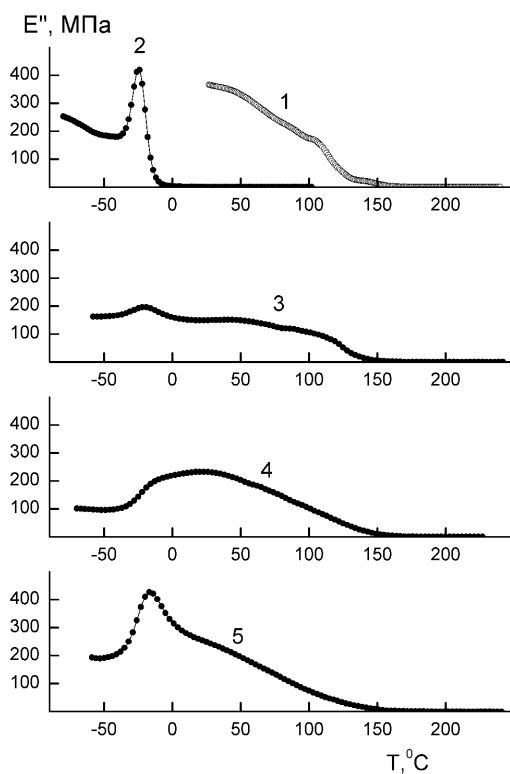


Рис. 5. Температурні залежності модуля втрат E'' для сітчастого (ПММА-ТГМ) (1), сітчастого ПУ (2) та ВПС зі складом (ПММА-ТГМ)/ПУ, мас.-%: 3 – 85/15; 4 – 80/20; 5 – 75/25

значне для ВПС з 15 та 25 мас.-% ПУ. З підвищенням вмісту ПУ в ВПС відбувається зростання значень E' в склоподібному стані (криві 3–5), що може бути пов'язано як зі збільшенням кількості міжмолекулярних зв'язків між компонентами суміші, так і зі збільшенням топологічних зачеплень між макромолекулами, що утворюються в процесі формування.

Використовуючи рівняння -і, було розраховано молекулярну масу ланцюгів між ефективними вузлами зшивок (M<sub>c</sub>):

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{ве}}$$

де ρ – густина полімеру, R – універсальна газова стала, T – значення абсолютної температури, E<sub>ве</sub> – значення динамічного модуля пружності в діапазоні плато високоеластичності (визначали при T=200°C).

Розраховані значення M<sub>c</sub> (табл. 1) також підтверджують тенденцію того, що додавання невеликої кількості еластичного компонента може привести до зменшення кількості зшивок в системі, про що свідчить зростання значення M<sub>c</sub>

для ВПС (ПММА-ТГМ)/ПУ складу 85/15 мас.% у порівнянні з вихідним зшитим (ПММА-ТГМ). Проте, подальше зростання вмісту ПУ сприяє зростанню кількості зшивок (значення  $M_c$  зменшується), і для ВПС складу 75/25 мас.% рівень зшивання стає вищим, ніж у вихідному зшитому ПММА.

У табл. 1 наведені в'язкопружні характеристики дослідженої системи (ПММА-ТГМ)/ПУ за кімнатної температури (25°C). Аналіз цих даних свідчить, що як і вихідний зшитий ПММА, так і модифікований сітчастим поліуретаном, мають низькі значення  $tg\delta$ , але при 25 мас.% ПУ значення  $tg\delta$  дещо вище, ніж для інших ВПС. Модифікація зшитого ПММА сітчастим ПУ також приводить до суттєвого зниження значень модуля пружності, що є важливим для зниження крихкості склоподібного пластику, але залежність  $E'$  від вмісту ПУ нелінійна. Найвище значення  $E'$  спостерігається для ВПС із вмістом ПУ у 20 мас.%. Показано, що при збільшенні вмісту ПУ зростає значення модуля втрат, і це вказує на можливість покращання ударостійкості матеріалу. Найбільші значення  $E''$  спостерігаються для ВПС з 20 та 25 мас.% сітчастого ПУ.

Результати фізико-механічних випробувань досліджуваних ВПС (ПММА-ТГМ)/ПУ наведені в таблиці 2 і на рис. 7. Дані таблиці свідчать про те, що наявність ПУ складової у ВПС приводить до зростання ударної міцності і відносного подовження та зменшення модуля Юнга.

Таблиця 2

**Механічні властивості (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС різного складу**

ПММА/ПУ, мас.%	$a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>	$E$ , ГПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
100/0	3,5	2,60	53,1	1,3
85/15	9,3	1,23	33,3	3,6
80/20	19,7	0,90	40,0	18,5
75/25	Не зламався	0,74	27,7	23,5

Початковий відрізок на наведених кривих залежності подовження від навантаження (рис. 7) вказує на наявність області лінійної пружності для всіх зразків. Найбільший модуль Юнга, визначений з цих залежностей, має суміш (ПММА-ТГМ)/ПУ складу 85/15 мас.% (рис. 7, крива 1). Зразок характеризується підвищеною жорсткістю порівняно з двома іншими ВПС з більшим вмістом еластичної складової. При цьому для системи з 15 мас.% практично відсутня ділянка помірного нелінійного відгуку, а руйнування зразка спостерігається вже при значенні розрив-

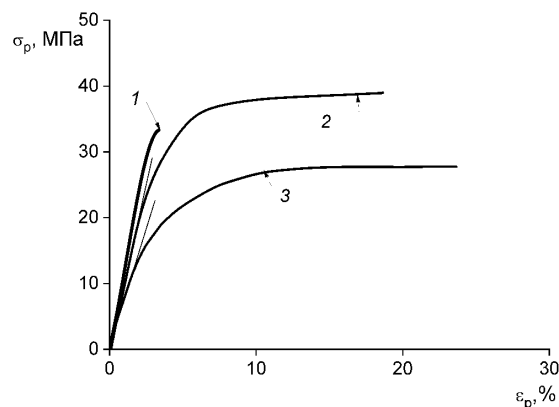


Рис. 7. Залежність навантаження–подовження для зразків ВПС (ПММА-ТГМ)/ПУ зі складом (ПММА-ТГМ)/ПУ, мас.%. 1 – 85/15; 2 – 80/20; 3 – 75/25

ної деформації  $\epsilon_p=3,6\%$ . (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС складу 80/20 та 75/25 мас.% (відповідно криві 2, 3 на рис. 7) характеризуються близькими значеннями розривної деформації ( $\epsilon_p=18,5\%$  та  $\epsilon_p=23,5\%$ ), але вони значно вищі, ніж для (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС складу 85/15 мас.%.

На діаграмі  $\sigma_p$ ,  $\epsilon_p$  (рис. 7) зразків (ПММА-ТГМ)/ПУ складу 80/20 та 75/25 мас.% крім ділянки пружної деформації можна спостерігати також ділянку перехідної нелінійної залежності  $\sigma_p$ ,  $\epsilon_p$  та ділянку пластичних (незворотних) деформацій. Перехідна ділянка нелінійної залежності зростає зі збільшенням вмісту ПУ. Для (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС складу 80/20 мас.% вона починається при менших значеннях деформації ( $\epsilon_p \sim 7,5\%$ ) (рис. 7, крива 2) відносно (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС складу 75/25 мас.% ( $\epsilon_p \sim 12\%$ ) (рис. 7, крива 3) з наступним руйнуванням зразків відповідно при значеннях навантаження  $\sim 40$  та  $27$  МПа.

Таким чином серед досліджених зразків (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС складу 75/25 мас.% характеризується найбільшим значенням розривного подовження ( $\epsilon_p=23,5\%$ ), що природно пов'язано з найбільшим вмістом в ній еластичної складової. При зниженні вмісту ПУ у ВПС величина  $\epsilon_p$  зменшується. В той же час, міцність на розрив ( $\sigma_p$ ) для наведеного ряду зразків ВПС має екстремальну залежність від вмісту ПУ.

Фізико-механічні властивості корелюють з даними, отриманими методом ДМА. Як видно з табл. 2, найменшу міцність на розрив має (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС складу 75/25 мас.%, що пов'язано з найбільшим вмістом еластичної складової в ній. При цьому максимальне значення  $\sigma_p$  має ПММА-ТГМ/ПУ ВПС складу 80/20 мас.%. Це узгоджується з результатами в'язкопружних

досліджень, які свідчать про наявність для цього складу ВПС стану найбільшого суміщення компонентів на молекулярному рівні при формуванні такої системи. Для ВПС з 20 мас.% ПУ спостерігається зростання значень  $E'$  в склоподібному стані, а на залежностях  $E''(T)$  спостерігається один широкий релаксаційний перехід (крива 4), що може вказувати на існування значної міжфазової ділянки, наявність і частка якої може визначитися різною кінетикою формування ВПС залежно від співвідношення її вихідних компонентів, що впливає на кінцеві механічні властивості.

Отже, при збільшенні вмісту ПУ у ВПС при однаковій концентрації ТГМ кількість ММА в системі зменшується. Це сприяє утворенню щільніше зшиті сітки ПММА, що і відбивається на зниженні  $M_c$  (табл. 1), та зростанню міцності на розрив при переході складу ВПС ПММА/ПУ з 85/15 до 80/20 мас.% (табл. 2). З іншого боку, більша кількість ПУ в системі приводить до зростання  $\epsilon_p$  та падіння  $\sigma_p$ . Це спостерігається і у ВПС складу 75/25 мас.%. Таким чином, з аналізу фізико-механічних властивостей встановлено оптимальний склад ВПС (ПММА-ТГМ)/ПУ: 80/20 мас.%.

Щодо ударної міцності за Шарпі, то, як і слід було очікувати, для всіх зразків ВПС вона зростає зі збільшенням вмісту в них ПУ. Як видно з кривих залежності навантаження–подовження (рис. 7), відбувається перехід від крихкого руйнування, який спостерігається для зразка (ПММА-ТГМ)/ПУ складу 85/15 мас.%, до квазіпластичного для обох сумішей з більшим вмістом ПУ складової, що супроводжується підвищенням значення ударної міцності за Шарпі (табл. 2).

#### **Висновки**

Вивчення процесу утворення ВПС на основі ПММА-ТГМ і ПУ з олігоестерною складовою та дослідження оптичних і фізико-механічних властивостей цих ВПС показало можливість отримання оптично прозорого матеріалу з достатньо високим показником ударної в'язкості. Встановлено, що в'язкопружні та механічні властивості зразків ВПС визначаються густиною зшивання та рівнем вимушеної сумісності компонентів, що зумовлено кінетикою утворення обох компонентів та залежить від складу вихідних сумішей. Визначено оптимальне співвідношення вихідних компонентів для (ПММА-ТГМ)/ПУ ВПС, яке складає 80/20 мас.%. Для зразків такого складу є найвищими міцність на розрив, розривне подовження та ударна міцність за

Шарпі разом з високою оптичною прозорістю.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Егорова Е.И., Булатова В.М., Баллова Г.Д.* Особенности методов получения ударопрочных полистирольных пластиков // Пластические массы. – 1978. – № 12. – С.12-14.
2. *Michler G.H.* High-impact rubber-modified polymers // Electron microscopy of polymers. – Berlin: Springer, 2008. – P.351-371.
3. *High impact cast sheets of poly(methyl methacrylate) with low-levels of polyurethane / Heim Ph., Wrotecki C., Avenel M., Gaillard P.* // Polymer. – 1993. – Vol.34. – No. 8. – P.1653-1660.
4. *Synthesis and characterization of high performance, transparent interpenetrating polymer networks with polyurethane and poly(methyl methacrylate / Bird S.A., Clary D., Jajam K.C., Tippur H.V., Auad M.L.* // Polym. Eng. Sci. – 2013. – Vol.53. – No. 4. – P.716-723.
5. *Tensile, fracture and impact behavior of transparent interpenetrating polymer networks with polyurethane-poly(methyl methacrylate) / Jajam K.C., Bird S.A., Auad M.L., Tippur H.V.* // Polym. Test. – 2013. – Vol.32. – P.889-900.
6. *Влияние нанонаполнителя на реокинетику формирующейся in situ смеси полиметилметакрилат – полиуретан / Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т. и др.* // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С.137-143.
7. *Rheokinetics of the in situ formation of a poly(methyl methacrylate)–polyurethane blend in the presence of an oligomeric initiator of polymerization: morphology and mechanical properties of the final reaction products / Shumskii V.F., Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Getmanchuk I.P., Grishchenko V.K., Bus'ko N.A., Antonenko O.I., Babich O.V.* // Polym. Sci. B. – 2015. – Vol.57. – No. 5. – P.488-496.
8. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk, L.F., Nesterov A.E.* Phase separation in blends of linear polymers formed *in situ* according to different mechanisms // Polym. Int. – 2002. – Vol.51. – No. 9. – P.772-780.
9. *Fatigue behavior of acrylic interpenetrating polymer networks. II / Hur T., Manson J.A., Hertzberg R.W., Sperling L.H.* // J. Appl. Polym. Sci. – 1990. – Vol.39. – No. 9. – P.1933-1947.
10. *Влияние молекулярной массы олигоэфирного блока полиуретана и соотношения компонентов на реокинетические характеристики и механические свойства смеси полиметилметакрилат/полиуретан / Шумский В.Ф., Игнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф. и др.* // Полімерний журнал. – 2017. – Т.39. – № 1. – С.24-31.
11. *Conaghan B.F., Rosen S.L.* The optical properties of two-phase polymer systems: single scattering in monodisperse, non-absorbing systems // Polym. Eng. Sci. – 1972. – Vol.12. – No. 2. – P.134-139.
12. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и

их композицій. — М.: Химия, 1978. — 310 с.

13. *Особливості* формування, фазова структура, в'язкопружні та механічні властивості бінарних полімерних матриць на основі поліметилметакрилату, модифікованого сітчастим поліуретаном / Бабкіна Н.В., Ігнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф. та інш. // *Полімерний журнал*. — 2016. — Т.38. — № 1. — С.24-33.

14. *Menard K.P.* Dynamic mechanical analysis: a practical introduction. — Boca Raton-London-New York: Taylor and Francis Group. CRC Press, 2008. — 218 p.

15. *Lipatov Yu.S.* Interfacial regions in the phase-separated interpenetrating networks // *Polym. Bull.* — 2007. — Vol.58. — No. 1. — P.105-118.

Надійшла до редакції 30.09.2019

#### KINETICS OF FORMATION AND VISCOELASTIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF OPTICALLY TRANSPARENT INTERPENETRATING NETWORKS OF POLY(METHYL METHACRYLATE)/POLYURETHANE

*L.F. Kosyanchuk*\*, *O.I. Antonenko*, *T.D. Ignatova*, *N.V. Babkina*, *O.V. Babich*, *O.M. Gorbatenko*, *O.O. Brovko*

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

\* e-mail: [lkosyanchuk@ukr.net](mailto:lkosyanchuk@ukr.net)

An optically transparent material with enhanced physical-mechanical properties was synthesized, which is based on the in situ formed sequential interpenetrating polymer networks of poly(methyl methacrylate)/polyurethane with an oligoester component. The kinetic features of polymerization of methyl methacrylate in these systems were studied. It was established that the polymerization rate of methyl methacrylate increases with an increase in the content of a polyurethane component, which results from an increase in the system viscosity. Irrespective of the content of polyurethane (15, 20 or 25 wt.%), optically transparent materials with a light transmission coefficient of about 90% were formed. The method of dynamic mechanical analysis showed that the modification of cross-linked poly(methyl methacrylate) with cross-linked polyurethane led to a decrease in the value of the elastic modulus; the value of the loss modulus being increased with an increase in polyurethane content. This indicated a decrease in fragility and the improvement in impact strength of the glass-like material. According to the study of physical-mechanical properties of the materials, the presence of polyurethane in their composition resulted in an increase in the impact strength and relative breaking elongation and in the reduction of the Young modulus. It was found that the interpenetrating polymer network containing 20% of polyurethane showed the best values of breaking strength, breaking elongation and Charpy impact.

**Keywords:** interpenetrating polymer networks; polymerization kinetics; optically transparent material; viscoelastic and mechanical properties; impact strength.

#### REFERENCES

1. Egorova E.I., Bulatova V.M., Ballova G.D. Osobennosti metodov polucheniya udaroprochnykh polistirolnykh plastikov [Features of methods for producing high-impact polystyrene plastics]. *Plasticheskie Massy*, 1978, no. 12, pp. 12-14. (in Russian).

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

3. Heim Ph., Wrotecki C., Avenel M., Gaillard P. High-impact cast sheets of poly(methyl methacrylate) with low-levels of polyurethane. *Polymer*, 1993, vol. 34, pp. 1653-1660.

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). *Polymer Engineering and Science*, 2013, vol. 53, pp. 716-723.

5. Jajam K.C., Bird S.A., Auad M.L., Tippur H.V. Tensile, fracture and impact behavior of transparent interpenetrating polymer networks with polyurethane-poly(methyl methacrylate). *Polymer Testing*, 2013, vol. 32, pp. 889-900.

6. Shumskij V.F., Kosyanchuk L.F., Todosijchuk T.T., Getmanchuk I.P., Babich O.V., Gomza Yu.P. Vliyanie nanonapolnitelya na reokinetiku formiruyusheysya in situ smesi polimetilmetakrilat-poliuretana [Effect of a nanofiller on the rheokinetics of the in situ formation of poly(methyl methacrylate)-polyurethane blend]. *Dopovidi NAN Ukrayiny*, 2011, no. 2, pp. 137-143. (in Russian).

7. Shumskii V.F., Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Getmanchuk I.P., Grishchenko V.K., Bus'ko N.A., Antonenko O.I., Babich O.V. Rheokinetics of the in situ formation of a poly(methyl methacrylate)-polyurethane blend in the presence of an oligomeric initiator of polymerization: morphology and mechanical properties of the final reaction products. *Polymer Science Series B*, 2015, vol. 57, pp. 488-496.

8. Lipatov Y.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms. *Polymer International*, 2002, vol. 51, pp. 772-780.

9. Hur T., Manson J.A., Hertzberg R.W., Sperling L.H. Fatigue behavior of acrylic interpenetrating polymer networks. II. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 39, pp. 1933-1947.

10. Shumsky V.F., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Getmanchuk I.P., Antonenko O.I., Babich O.V. Vliyanie molekulyarnoi massy oligoefirnogo bloka poliuretana i sootnosheniya komponentov na reokineticheskie kharakteristiki i mekhanicheskie svoistva smesi polimetilmetakrilat/poliuretana [Effect of molecular mass of oligoester block of polyurethane and the ratio of components on the rheokinetic characteristics and mechanical properties of a poly(methyl methacrylate)/polyurethane blend]. *Polymer Journal*, 2017, vol. 39, no. 1, pp. 24-31. (in Russian).

11. Conaghan B.F., Rosen S.L. The optical properties of two-phase polymer systems: single scattering in monodisperse, non-absorbing systems. *Polymer Engineering and Science*, 1972, vol. 12, pp. 134-139.

12. Nilsen L., *Mekhanicheskie svoistva polimerov i ikh kompozitsii* [Mechanical properties of polymers and their compositions]. Khimiya, Moscow, 1978. 310 p. (in Russian).

13. 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 matrix based on polymethylmethacrylate, modified by cross-linked polyurethane. *Polymer Journal*, 2016, vol. 38, no. 1, pp. 24-33. (in Ukrainian).

14. *Menard K.P.*, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. Taylor and Francis Group, CRC Press, Boca Raton-London-New York, 2008. 218 p.

15. *Lipatov Yu.S.* Interfacial regions in the phase-separated interpenetrating networks. *Polymer Bulletin*, 2007, vol. 58, pp. 105-118.