

УДК 541(64+127):532.135

Влияние молекулярной массы олигоэфирного блока полиуретана и соотношения компонентов на реокинетические характеристики и механические свойства смеси полиметилметакрилат/полиуретан

В.Ф. Шумский, Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, И.П. Гетманчук, О.И. Антоненко, О.В. Бабич

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

Обсуждены особенности природы гель-эффекта в системах на основе радикально полимеризующегося линейного полиметилметакрилата (ПММА) и сшитого полиуретана (ПУ). Изучено влияние молекулярной массы (ММ) олигоэфирного блока ПУ на реокинетику процесса формирования смеси ПММА/ПУ. Установлена экстремальная зависимость реокинетических характеристик от ММ гибкого блока ПУ. Высказано предположение, что изменение скейлинговых коэффициентов на зависимости $\eta(t)$ обусловлено для ПММА достижением критической концентрации раствора ПММА в собственном мономере и переходом раствора в высокоэластическое состояние; для ПУ – выделением микроселевых частиц, сформированных из разветвлений макромолекул; для смеси ПММА/ПУ – началом процесса фазового разделения. Найдено, что разрывное удлинение смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас., в которой использован ПУ на основе олигодиетиленигликольадипината ММ 1500, имеет тот же порядок, что и индивидуальная полиуретановая сетка.

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

Введение.

Ряд конструкционных пластических масс обладает недостаточной гибкостью и, как следствие, пониженным сопротивлением ударным нагрузкам или не удовлетворяет требованиям техники по показателям жесткости и твердости. Упрочнение эластомерами – один из наиболее эффективных методов промышленного производства ударопрочных пластиков [1, 2]. Для усиления физико-механических свойств, в частности ударопрочности, одного из наиболее распространенных пластиков – полиметилметакрилата (ПММА) – в него вводят эластомерные латексы (каучуки) [1, 3] или получают полувзаимопроникающие полимерные сетки (полу-ВПС), где вторым компонентом являются сшитые полиуретаны (ПУ) на основе простых или сложных олигоэфиров [4–6].

Введение эластомеров и получение ВПС приводит, как правило, к гетерогенным структурам с той или иной степенью дисперсности и величиной межфазной адгезии, от которых зависят физико-механические свойства получаемых композиций.

Подбирая состав и кинетические условия проведения реакций и, следовательно, влияя таким образом на

параметры фазового разделения (время его начала и скорость), можно добиться повышения совместимости компонентов полу- или полных ВПС с формированием более тонкой структуры для обеспечения прочного адгезионного взаимодействия между фазами и улучшения свойств материала [5, 6].

Авторы работы [5] исследовали смеси ПММА/ПУ с ПУ на основе олиготетраметиленгликоля с молекулярной массой (ММ) 2000 в диапазоне 0–20 % ПУ. Реакцию проводили таким образом, чтобы формирование ПММА начиналось в частично, но еще не полностью сформированной ПУ-сетке. На основании полученных результатов авторы пришли к выводу, что размеры включений ПММА в ячейках ПУ-сетки, а следовательно, оптические и механические свойства конечных продуктов, определяются плотностью сшивки набухшей ПУ-сетки в начале полимеризации метилметакрилата (ММА). Показано, что ударопрочность ПММА может быть улучшена не только увеличением содержания ПУ как в случае получения экструзионного высокоударного ПММА, усиленного латексными частицами с фиксированной морфологией, но и

изменением параметров синтеза, влияющих на густоту сшивки набухшей ПУ-сетки в начале полимеризации ММА.

Основными факторами, влияющими на ход химических реакций и индуцируемое ими фазовое разделение, являются природа и ММ составляющих полуВПС, выбор соответствующих катализаторов и инициаторов, температура проведения реакции.

Ранее нами [7] была изучена кинетика формирования *in situ* смеси ПММА/ПУ разного состава, где ПУ синтезирован на основе сложного олигоэфира с различной ММ, и ее влияние на процесс фазового разделения.

Установлено, что с увеличением ММ олигоэфира растет скорость полимеризации и снижается скорость образования ПУ. При этом ускоряется процесс фазового разделения, в результате чего образуются фазоразделенные структуры с большими размерами. Следует ожидать, что и физико-механические характеристики получаемых смесей ПММА/ПУ будут также зависеть от величины ММ олигоэфирного блока ПУ. Кроме того, при формировании таких систем изменяются реологические характеристики, поскольку в процессе синтеза осуществляется переход из первоначального жидкого состояния в высокоэластическое или стеклообразное. В связи с этим представляло интерес изучить реокинетику формирования смесей ПММА/ПУ на основе ПУ с различными ММ олигоэфирного блока и сопоставить последнюю как с морфологией, так и свойствами конечных продуктов для получения материала с оптимальными эластическими и прочностными характеристиками.

Экспериментальная часть.

Объектами исследования были смеси ПММА/ПУ различного состава с ПУ-компонентой, которая имела разную ММ олигоэфирного блока. Полиуретан синтезировали из макродиизоцианата на основе олигодитиленгликольадиипината (ОДА) с ММ 800, 1500 и 2500 и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1:2, и триметилпропана как сшивателя цепи. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество ММА с растворенным в нем инициатором (динитрилом азобисизомасляной кислоты), концентрация которого составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Реакции проводили при $T = 60^\circ\text{C}$.

Реокинетические характеристики измеряли на вискозиметре ВПН-2 [8] при постоянном напряжении сдвига $\tau = 130$ Па. Отверждение при реокинетическом исследовании проводили до гель-точки. За гель-точку принималось время t^* , за которое вязкость отверждаемой системы достигает значения 10^5 Па·с [9]. Истинное время гелеобразования t^* , определяемое из формального условия гелеобразования как время, при котором $\eta \rightarrow \infty$, также находили экстраполяцией к нулю временной зависимости отношения $\eta_0/\eta(\eta_0$ – исходная, а η – текущая вязкость реакционной системы) в

области резкого роста вязкости, как это было предложено в работе [10]. Различие между этими способами оценки t^* не превышало 3%.

Результаты исследования и их обсуждение.

Прежде чем перейти к рассмотрению экспериментальных данных целесообразно изложить некоторые соображения относительно смеси ПММА/ПУ, получаемой совместным реакционным формованием компонентов. Исходная реакционная масса – смесь макродиизоцианата и триметилпропана с мономером ММА – является гомогенной системой и ее экспериментально измеряемая вязкость подчиняется правилу логарифмической аддитивности (см., например, [6, 11]) во всем диапазоне состава. Такая ситуация сохраняется в ходе реакции до определенного момента – начала аморфного фазового перехода. После этого реакционная система становится гетерогенной – эмульсией типа “вода – масло” с дисперсной фазой, обогащенной или ПУ, или ПММА (в зависимости от состава).

Согласно идеализированной модели свободно-радикальной полимеризации, неизменной в ходе процесса остается молекулярная масса вновь образующегося полимера, а процесс полимеризации заключается в образовании новых макромолекул одинаковой длины и увеличении концентрации полимера в реакционной среде.

Поликонденсация состоит в образовании полимера посредством соединения концов растущих цепей, так что концентрация полимера всегда остается равной единице, а изменяется молекулярная масса макромолекул.

С технологической точки зрения важны две характеристики материала – время достижения гель-точки t^* и кинетическое уравнение, описывающее ход нарастания вязкости.

В связи с изложенным и для понимания полученных в ходе выполнения данной работы результатов по реокинетике необходимо знать природу гель-эффекта при радикальной полимеризации ММА и трехфункциональной поликонденсации (образуется сшитая структура) ПУ, а также формируемой в ходе реакции смеси ПММА/ПУ. Под гель-эффектом в радикальной полимеризации понимают явление резкого ускорения процесса по достижению некоторой степени конверсии, хотя использование термина “гель” предполагает возникновение некоторых локальных гетерогенных областей. Однако в действительности в гель-точке нерастворимых фракций, представляющих собой трехмерные полимерные сетки, т.е. истинного “геля” не образуется. Данные реологических измерений [12] позволили выяснить природу гель-эффекта при радикальной полимеризации. Он обусловлен перестройкой структуры гомогенной полимеризующейся системы в связи с образованием сетки флуктуационных зацеплений по достижению некоторой критической длины растущей цепи и (или) концентрации образующегося

полимера и соответствующим изменением релаксационных свойств системы (раствора). Т. е. это фактически релаксационный переход из вязкотекучего в высокоэластическое состояние.

Остановимся на некоторых закономерностях структурирования (отверждения, желатинизации). Процесс отверждения в общем случае можно разделить на две стадии. На первой стадии происходит рост разветвленности макромолекул, но отсутствует единая сетка, охватывающая весь объем материала. На второй стадии такая сетка формируется. Подробный анализ реокинетики образования сетчатого ПУ приведен в работе [12]. Характер изотермического изменения вязкости реакционной массы во времени при образовании разветвленного ПУ типичен для процессов, в которых конденсация завершается образованием сшитых продуктов. Основными реокинетическими закономерностями этого процесса являются: инверсия зависимостей $\eta(t)$ при возрастании температуры (обусловленная тем, что с повышением температуры вязкость исходных продуктов снижается, но при этом ускоряются химические реакции, приводящие к интенсивному росту вязкости) и резкое увеличение вязкости вплоть до $\eta \rightarrow \infty$ при приближении к гель-точке [9]. Гель-точке отвечает степень конверсии, рассчитываемая по концентрации реакционноспособных групп, близкая к $\beta = 0,71$, что отвечает значению β по классической статистической теории гелеобразования Флори, при котором должна образовываться сплошная сетка химических связей и система теряет текучесть. Точнее, за гель-точку в работе [9] принимали уровень вязкости, равный 10^5 Па·с, чему отвечало $\beta = 0,707$.

Из изложенного следует, что гель-точка химически поперечно сшитой системы однозначно определяется моментом, при котором средняя ММ стремится к бесконечности и вязкость неограниченно возрастает.

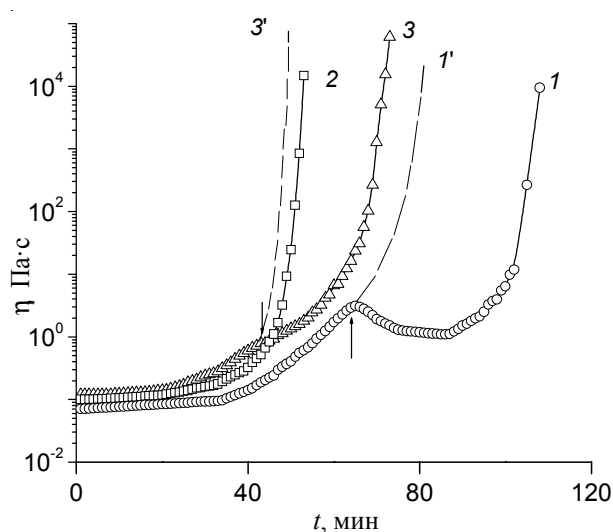


Рис. 1. Реокинетические кривые смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. с ОДА-800 (1), ОДА-1500 (2), ОДА-2500 (3)

В результате, поперечно сшитый полимер претерпевает переход от жидкого к твердому состоянию. Это явление называется химическим гелеобразованием [13] в отличие от физического гелеобразования, при котором сетка образуется путем механизма обратимой ассоциации (связи) для низкомолекулярных продуктов или образуется флуктуационная сетка зацеплений (переплетений) для высокомолекулярных аморфных полимеров. При этом надо иметь в виду, что предельная вязкость не является однозначным индикатором гель-точки. Она может быть равным образом вызвана другими явлениями, такими как стеклование или фазовое разделение.

Перейдем к изложению полученных результатов. Зависимость вязкости от времени реакции в полулогарифмических координатах для смесей ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. с разными ММ олигоэфирного блока ПУ представлена на рис. 1.

На примере смеси такого состава ярко демонстрируется влияние ММ олигоэфирной составляющей ПУ на зависимость $\eta(t)$. Стрелками отмечено “реологическое” время начала фазового расслоения реакционной смеси. В этот момент в гомогенной реакционной смеси, содержащей 30 % мас. ПУ с ОДА-800 (кривая 1), начинают выделяться частицы ПУ-фазы, и вязкость уже гетерогенной системы, которая определяется вязкостью гомогенного раствора ПММА в собственном мономере, начинает снижаться, проходит через минимум, а затем начинается резкий рост вязкости смеси вплоть до гель-точки t^* . Она характеризует переход наполненного податливыми ПУ-частицами раствора макромолекул ПММА в ММА (при критической концентрации раствора) в высокоэластическое состояние. При увеличении ММ олигоэфирного блока ПУ (ОДА-1500) аморфный фазовый переход (если он происходит) уже не влияет на реокинетическую кривую, т. е. смесь ПММА/ПУ ведет себя как гомогенная система вплоть до гель-точки (кривая 2). То, что реокинетика не “замечает” фазовый переход в этом случае, по-видимому, связано с увеличением скорости формирования смеси, а следовательно, и темпа возрастания вязкости реакционной массы. В то же время при дальнейшем увеличении $M_{\text{ОДА}}$ (кривая 3) имеет место некоторое снижение скорости формирования смеси и темпа роста вязкости, а в момент времени, обозначенный на рисунке левой стрелкой, происходит еще одно уменьшение скорости нарастания вязкости, связанное с фазовым расслоением смеси. А далее она сильно возрастает, и система переходит в гелеобразное состояние. Сказанное свидетельствует о неоднозначной зависимости реокинетических характеристик от ММ гибкого блока ПУ. Это хорошо видно из рис. 2, на котором представлена зависимость $t^*(M_{\text{ОДА}})$. Эта зависимость (кривая 1) экстремальна с минимумом при $M_{\text{ОДА}} = 1500$.

На рис. 1 и 2 пунктиром показаны зависимости

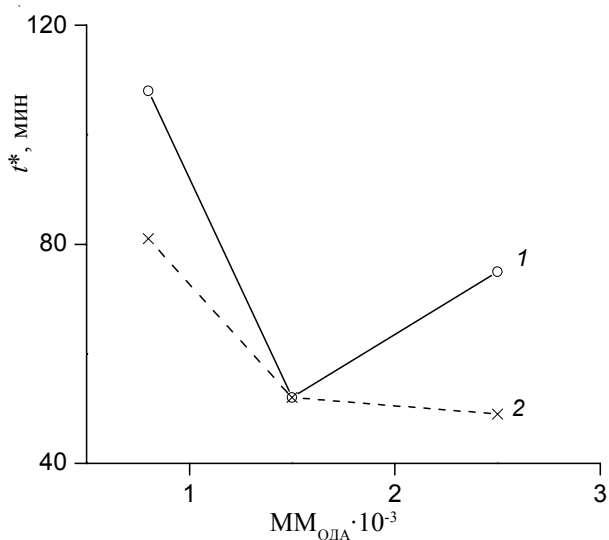


Рис. 2. Зависимость геле-точки от ММ олигоэфирного блока ПУ для смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас.

соответственно $\eta(t)$ и $t^*(MM_{\text{ОДА}})$ для идеализированной гомогенной системы ПММА/ПУ с истинной, не осложненной фазовым переходом геле-точкой. Таким образом, экспериментально найденная геле-точка смеси ПММА/ПУ в значительной мере определяется аморфным фазовым переходом реакционной массы из гомогенного в гетерогенное состояние. На такое влияние фазового перехода на геле-точку указывалось в работе [13].

Экстремальное изменение времени гелеобразования системы в зависимости от ММ олигоэфирного блока ПУ обусловлено кинетикой образования каждого из компонентов смеси (рис. 3). Из рис. 3 видно, что скорости полимеризации ММА в смесях с увеличением ММ имеют тенденцию к росту, а скорости образования ПУ падают. Снижение скорости образования ПУ с увеличением ММ ОДА связано с уменьшением

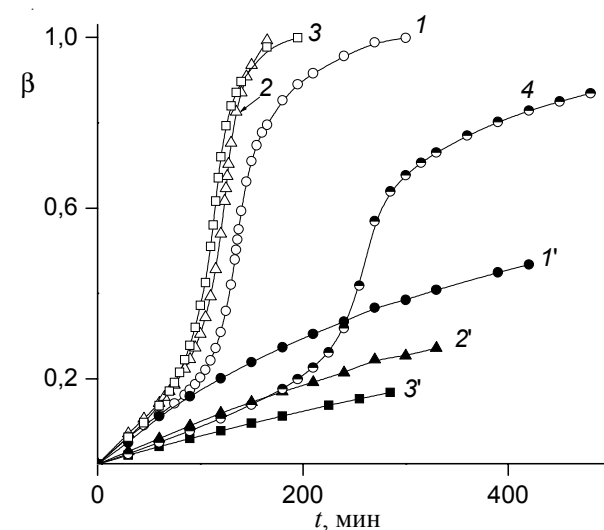
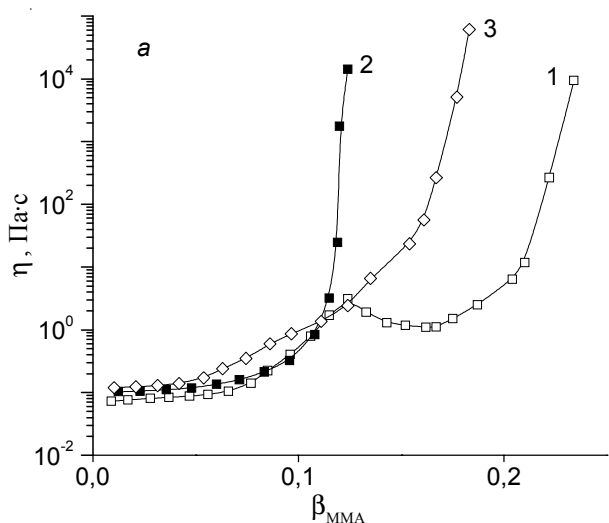


Рис. 3. Кинетические кривые образования ПММА (1-3) и ПУ (1'-3') в смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. с ОДА-800 (1-1'), ОДА-1500 (2-2'), ОДА-2500 (3-3'), а также чистого ПММА (4)

концентрации концевых NCO-групп макродиизоцианата и триметилпропана.

Скорость полимеризации ММА в смеси выше, чем скорость полимеризации чистого ММА (рис. 3) вследствие более высокой исходной вязкости в реакционных смесях, обуславливающей снижение константы скорости обрыва цепи, величина которой зависит от вязкости системы [14]. При этом с увеличением ММ олигоэфира скорость полимеризации возрастает в ряду ММ:

$$800 < 1500 \sim 2500.$$

Практически одинаковые скорости полимеризации ММА в смесях с ПУ на основе олигоэфира с ММ 1500 и 2500, и наблюдаемое при этом падение скорости образования ПУ приводят к снижению времени

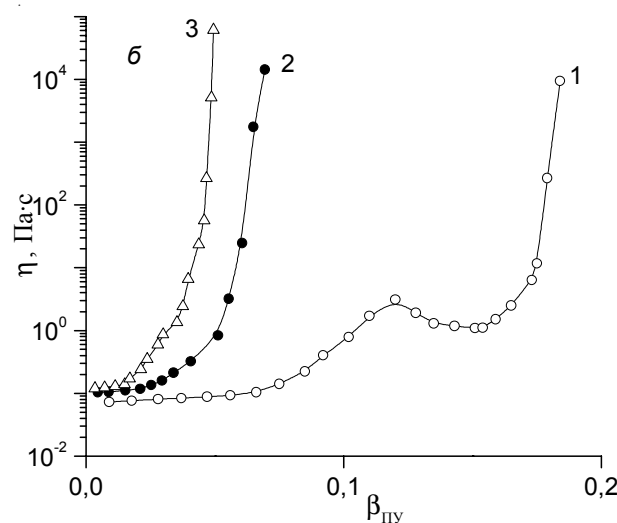


Рис. 4. Зависимость вязкости смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. от степени превращения ММА ($\beta_{\text{ММА}}$) (а) и ПУ ($\beta_{\text{ПУ}}$) (б) при ММ ОДА 800 (1), 1500 (2) и 2500 (3)

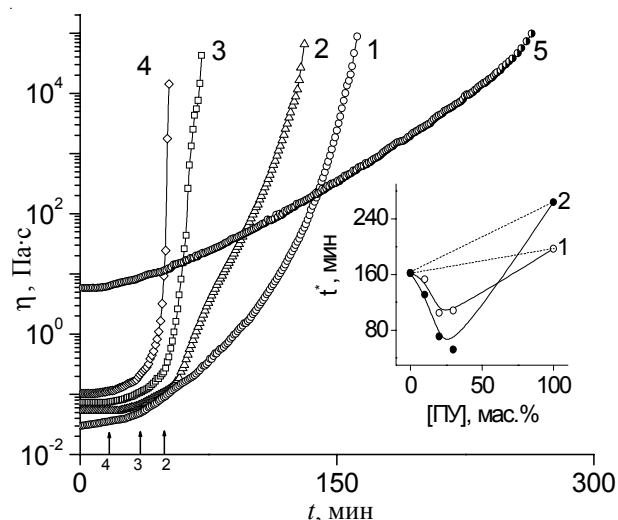


Рис. 5. Зависимость вязкости от времени при формировании ПММА (1), смеси ПММА/ПУ на основе ОДА-1500 состава 90/10 (2), 80/20 (3), 70/30 % мас. (4) и ПУ (5). Вставка: концентрационная зависимость геле-точки для смеси ПММА/ПУ с ОДА-800 (1) и ОДА-1500 (2)

гелеобразования в смеси, где ПУ синтезирован на основе олигоэфира с ММ, равной 1500.

Данные рис. 3 были использованы для построения зависимостей вязкости реакционной массы от степени превращения компонентов смеси, которые представлены на рис. 4а и б.

Взаимное расположение кривых зависимостей $\eta(\beta)$ на рис. 4 полностью определяется особенностями кинетики образования обоих компонентов в смесях (рис. 3).

Для получения более полной информации о влиянии ММ олигоэфирного блока ПУ на реокинетическое поведение смесей ПММА/ПУ были изучены смеси разного состава с ПУ на основе ОДА-1500.

На рис. 5 представлены зависимости $\eta(t)$ для ПММА, ПУ на основе ОДА-1500 и их смесей разного состава.

При выбранных условиях реакции зависимости $\lg\eta(t)$ изменяются по сравнительно простому закону:

$$\eta = \eta_0 \exp(k_\eta t), \quad (1)$$

где: η_0 – значение вязкости реакционной полиуретановой смеси с ММА в начальный момент времени; k_η – реокинетическая константа, характеризующая “вязкозиметрическую” скорость полимеризации (для ПММА) и отверждения (для ПУ).

Время гелеобразования t^* и кинетическая константа k_η в уравнении (1) связаны простой зависимостью $(t^*)^{-1} \sim k_\eta$ [10], и соотношение между ними выражается формулой $k_\eta t^* \approx 0,1$.

На оси абсцисс рис. 5 стрелками отмечено время начала фазового расслоения в смесях по данным светорассеяния: соответственно для смесей ПММА/ПУ

состава 90/10, 80/20, 70/30 % мас. – 50, 35 и 17 мин. При сдвиговом течении это время возрастает и для соответствующих составов оно равно 70, 65 и 35 мин, т. е. при сдвиговом течении, как и следовало ожидать, происходит гомогенизация реакционных смесей.

Строгое теоретическое рассмотрение зависимости $\eta(t)$ основывается на концепции скейлинга [15]. Этот подход приводит к следующему уравнению, которое, как предполагается, должно выполняться в непосредственной близости к геле-точке:

$$\eta = \eta_0 (1 - t/t^*)^{-b}, \quad (2)$$

где: b – это скейлинговый коэффициент, предположительно равный $0,7 \pm 0,07$.

Многочисленные экспериментальные данные убедительно показали, что уравнение такого типа действительно пригодно для описания зависимости $\eta(t)$ даже в более широком диапазоне, нежели вблизи геле-точки. Но скейлинговый коэффициент не равен теоретическому значению и не постоянен, а изменяется в широком диапазоне значений в зависимости от химической природы отверждаемого олигомера, температуры и других факторов. Т. е. скейлинговая концепция приводит к неверным результатам во многих практически важных случаях. Этот экспериментальный факт может служить косвенным подтверждением гетерогенности при отверждении реальных олигомерных материалов. Мы попытались применить скейлинговый подход к представлению экспериментальных данных, приведенных на рис. 5. Результат показан на рис. 6, где приведены зависимости $\eta(t)$ для ПММА, ПУ и их смеси ПММА/ПУ на основе ОДА-1500 состава 70/30 % мас.

Видно, что при таком представлении зависимости $\eta(t)$ на всех трех кривых существуют две области экспериментальных данных, которые во всем исследованном временном диапазоне можно удовлетворительно

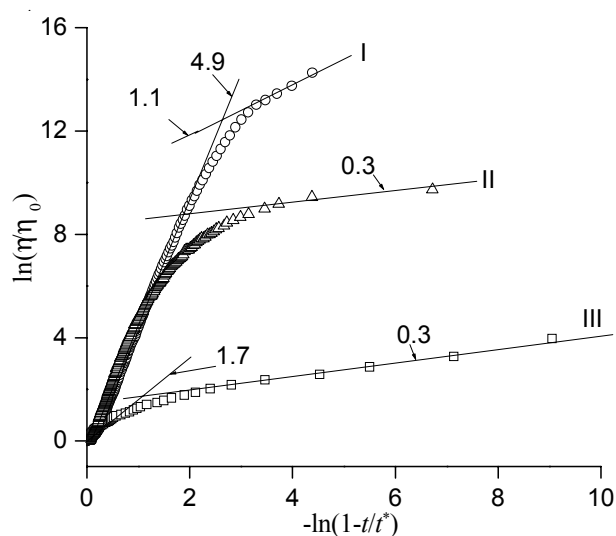


Рис. 6. Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) для ПММА (I), ПУ на основе ОДА-1500 (II) и смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. (III)

аппроксимировать двумя линейными участками с постоянными значениями скейлингового коэффициента b , значения которого показаны на рисунке у прямых линий. Как оказалось, и в нашем случае действительно скейлинговый коэффициент не соответствует его теоретическому значению. Такой же вывод был сделан в работах [10, 15, 16].

Можно предположить, что точка пересечения прямых на рис. 6 соответствует определенным изменениям, проходящим в рассматриваемых системах. Так, для ПММА (кривая I) точка пересечения соответствует критической концентрации раствора ПММА в метилметакрилате, начиная с которой происходит формирование сетки переплетений клубков макромолекул и раствор переходит в высокоэластическое состояние. Таким образом подтверждается прогноз, что природа гель-точки (физической) определяется в нашем случае релаксационным переходом из вязкотекучего в высокоэластическое состояние раствора ПММА в ММА.

Что касается зависимости $\eta(t)$ для ПУ (кривая II), изменение в скейлинговых коэффициентах обусловлено другим механизмом гелеобразования. В точке пересечения происходит выделение микрогелевых частиц, сформированных из разветвлений макромолекул, которые затем выделяются в макрогель.

Эффект различных способов реакционной модификации ПММА (кривая III) определяется уровнем воздействия на критическую концентрацию раствора ПММА в собственном мономере реакции уретанообразования во временном или конверсионном диапазоне.

Для смеси (кривая III) точка пересечения связана не только с релаксационными переходами ПММА в ходе полимеризации, но и с процессом фазового разделения и дальнейшим прохождением реакций поли-

меризации и уретанообразования.

Используя данные работы [7] по кинетике образования компонентов в смесях ПММА/ПУ разного состава с ПУ на основе ОДА-1500 и зависимости вязкости от времени при формировании этих смесей (рис. 5), были построены зависимости $\eta(\beta)$ для компонентов и их смесей (рис. 7).

Для ПММА конверсия в гель-точке $\beta^* = 0,15$; а для ПУ $\beta^* = 0,706$. Низкое значение β^* для ПММА по сравнению с ПУ может быть связано с высокой скоростью роста концентрации раствора ПММА в ММА по сравнению с темпом уменьшения концентрации реакционных групп в случае конденсации ПУ, так что критическая концентрация раствора в первом случае достигается при очень низких конверсиях. Вторым интересным фактом, вытекающим из данных рис. 7, состоит в том, что зависимости $\eta(\beta_{\text{ММА}})$ для смесей практически совпадают с зависимостью $\eta(\beta)$ для ПММА за исключением коротких линейных участков при низких β . В данном случае мы получаем обобщенную зависимость $\eta(\beta)$ при указанном ограничении. Не является тривиальным и то, что $\beta^*_{\text{ПУ}}$ для смесей заметно ниже $\beta^*_{\text{ММА}}$, хотя это и может быть связано с особенностью зависимости $\beta(t)$ в области $t \sim 100$ мин (рис. 3).

И наконец, о механических свойствах конечных продуктов реакции исследованных систем. Эти данные представлены на рис. 8 в виде концентрационных зависимостей в полулогарифмических координатах модуля Юнга (E), разрывной прочности (σ_p) и разрывного удлинения (ϵ_p). Экспериментальные данные для E и σ_p (точки) хорошо следуют правилу логарифмической аддитивности (линии). Хотя в этом случае, наверное, лучше рассматривать значения этих характеристик, отнесенные к единице площади поперечного сечения

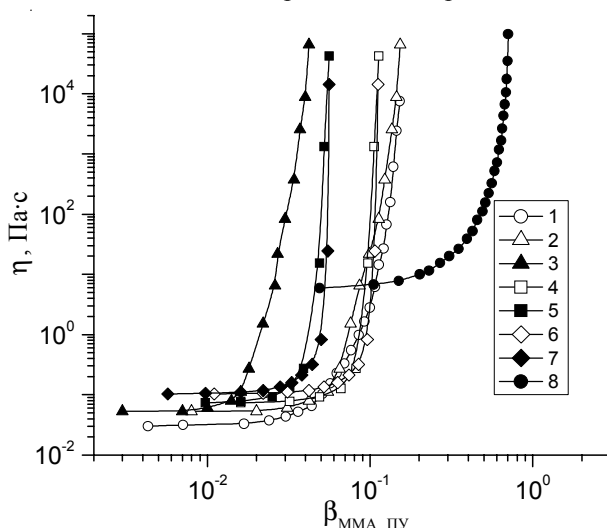


Рис. 7. Зависимость вязкости ПММА (1), смесей ПММА/ПУ состава 90/10 (2, 3); 80/20 (4, 5); 70/30 % мас. (6, 7) и ПУ (8) от степени превращения ММА (1, 2, 4, 6) и ПУ (3, 5, 7, 8)

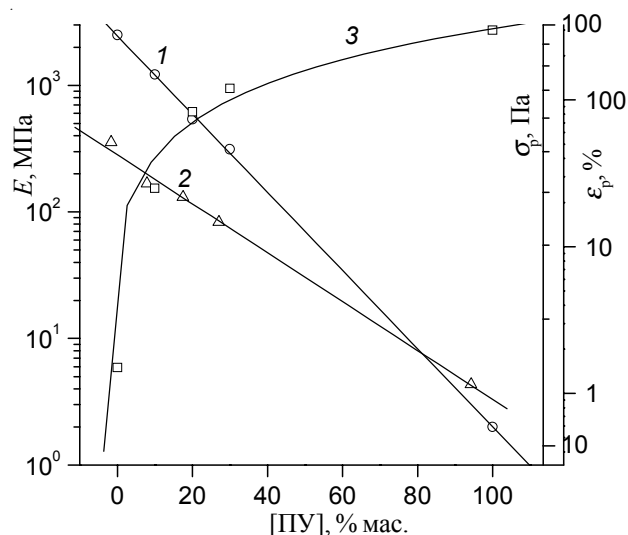


Рис. 8. Зависимость модуля упругости E (1), разрывной прочности σ_p (2) и разрывного удлинения ϵ_p (3) от состава смеси ПММА/ПУ на основе ОДА-1500

разрываемых образцов за вычетом суммарной площади ПУ-капель на поверхности разрыва (размер этих капель известен из морфологических данных). Что касается ϵ_p , то здесь нами получен достаточно интересный результат: оказалось, что экспериментальные значения для этой характеристики гораздо выше аддитивных. Более того, значения ϵ_p для образца из смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. того же порядка что и ϵ_p для полимерной сетки (ПУ) в высокоэластическом состоянии. Это может быть вызвано двумя причинами: удлинением (ориентацией) податливых ПУ-капель при растяжении образца, несмотря на слабую межфазную адгезию в смеси и его (ее) вкладом в суммарное разрывное удлинение. И вторая причина: то, что ϵ_p оказалось равным 120 % свидетельствует о том, что материал из смеси ПММА/ПУ состава 70/30 % мас. находился, вероятно, при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии (во всяком случае только не в стеклообразном). Хорошо известно, что деформация $\epsilon = 1$ является высокоэластической (отсюда вывод: необходимо определить температуру стеклования для данного образца).

Литература

1. Michler G.H. High-impact rubber-modified polymers, Chapter 18. In book: Electron microscopy of polymers. Berlin: Springer, 2008: 351–371.
2. Petrova G.N., Bejder Je.Ya. Udaroprochnye polimernye smesi na osnove polistirola, Plast. Massy (Рус.), 2013, No 10: 27–31.
3. Hur T., Manson J.A., Hertzberg R.W., Sperling L.H. Fatigue behavior of acrylic interpenetrating polymer networks. II, J. Appl. Polym. Sci., 1990, **39**, No 9: 1933–1947.
4. Kim S.C., Klempner D., Frisch K.C., Radigan W., Frisch H.L. Polyurethane interpenetrating polymer networks. 1. Synthesis and morphology of polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks, Macromolecules, 1976, **9**, No 2: 258–263.
5. 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.
6. 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 (Рус.), 2011, No 2: 137–143.
7. Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Antonenko O.I., Vorontsova L.A., Babich O.V., Shumsky V.F. Effect of molecular mass of oligoester block and the ratio of components on the formation process of poly(methyl methacrylate)/polyurethane semi-IPN, Ukr. Chem. J. (Рус.), 2014, **80**, No 11: 42–51.
8. 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

Выводы.

В заключение необходимо отметить следующее. Одной из целей наших работ в последнее время являлось получить ударопрочное органическое стекло на основе полиметилметакрилата. Для этого были проведены систематические исследования кинетики, реокинетики, процессов фазового расслоения в ходе совместной реакции полимеризации и отверждения смеси ПММА/ПУ, морфологии и механических свойств конечных продуктов реакции. Были получены оптимальная морфология и, как следствие, хорошие показатели ряда механических характеристик при использовании инициатора полимеризации MMA, в молекулы которого включены фрагменты ПУ-цепи (он же выполнял функцию компатибилизатора), а также ПУ с олигоэфирной компонентой, отличающейся своей ММ. Теперь логичным было бы провести такого же рода исследования с целью создать материал, который бы сочетал в себе высокую ударную вязкость, высокое разрывное удлинение и приемлемую разрывную прочность на основе той же смеси.

9. Richter E.B., Macosko C.W. Viscosity changes during isothermal and adiabatic network urethane polymerization, Polym. Eng. Sci., 1980, **20**, No 14: 921–924.
10. 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.
11. Shumsky V.F., Kosyanchuk L.F., Babich O.V., Grishchenko V.K., Busko N.A., Getmanchuk I.P., Antonenko O.I., Todosiichuk T.T. Effect of an oligoazoinitiator on the formation in situ of poly(methyl methacrylate) – polyurethane blend. Rheokinetics and morphology, Reports Nat. Acad. Sci. Ukraine (Рус.), 2012, No 6: 122–128.
12. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. Rheology in the processes of polymer formation and conversion (Рус.), Moscow: Khimiya, 1985: 240.
13. Winter H.H. Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover? Polym. Eng. Sci., 1987, **27**, No 22: 1698–1702.
14. Gladyshev G.P., Popov V.A. Radical polymerization at high conversions (Рус.), Moscow: Nauka, 1974: 242.
15. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Rheology: concepts, methods, applications (Рус.), St. Petersburg: Professiya, 2010: 557.
16. Zhavoronok E.S., Chalykh A.E., Kolesnikova E.F. Vliyanie prirody i funktsionalnosti jepoksidnykh oligomerov na reokinetiku ih otverzheniya, Plast. Massy (Рус.), 2013, No 4: 16–20.

Поступила в редакцию 26 октября 2016 г.

Вплив молекулярної маси олігоестерного блоку поліуретану і співвідношення компонентів на реокінетичні характеристики та механічні властивості суміші поліметилметакрилат/поліуретан

В.П. Шумський, Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, І.П. Гетманчук, О.І. Антоненко, О.В. Бабич

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

Обговорені особливості природи гел-ефекту в системах на основі лінійного поліметилметакрилату (ПММА), що радикально полімеризується, та зшитого поліуретану (ПУ). Вивчено вплив молекулярної маси (ММ) олігоестерного блоку ПУ на реокінетику процесу формування суміші ПММА/ПУ. Встановлено екстремальну залежність реокінетичних характеристик від ММ гнучкого блоку ПУ. Зроблено припущення, що зміна скейлінгових коефіцієнтів на залежності $\eta(t)$ зумовлена для ПММА досягненням критичної концентрації розчину ПММА у власному мономері, коли розчин переходить у високоеластичний стан; для ПУ – виділенням мікротелевих частинок, сформованих із розгалужень макромолекул; для суміші ПММА/ПУ – початком процесу фазового поділу. Знайдено, що розривне подовження суміші ПММА/ПУ складу 70/30 % мас., в якій використаний ПУ на основі олігодіетиленгліколядипінату ММ 1500, має той же порядок, що й індивідуальна поліуретанова сітка.

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

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

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

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

The features of gel effect in the system based on radical polymerizing linear poly(methyl methacrylate) (PMMA) and crosslinked polyurethane (PU) have been discussed. The effect of molecular mass (MM) of oligoester block of polyurethane on rheokinetics of the formation process of PMMA/PU blend have been studied. The extreme dependence of rheokinetic characteristics on MM of elastic block of PU is established. Supposition is done that the change of scaling coefficients of $\eta(t)$ dependence is associated: 1) for PMMA with attainment of a critical concentration of PMMA solution in methyl methacrylate when solution transits to a high elastic (rubbery) state; 2) for PU with evolution of microgel particles formed from branching of macromolecules; 3) for PMMA/PU blend with the onset of phase separation process. It is found that breaking elongation of PMMA/PU blend of composition 70/30 (wt/wt) in which PU based on oligo(diethylene glycol adipate) with MM = 1500 has the same order value as individual polyurethane network.

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