

В. Ф. Шумский, Л. Ф. Косянчук, Т. Т. Тодосийчук,  
И. П. Гетманчук, О. В. Бабич, Ю. П. Гомза

## Влияние нанонаполнителя на реокинетику формирующейся *in situ* смеси полиметилметакрилат — полиуретан

(Представлено академиком НАН Украины Е. В. Лебедевым)

*Досліджено вплив нанонаповнювача на реокінетику формування *in situ* суміші поліметилметакрилат/поліуретан (ПММА/ПУ), її морфологію та механічні властивості. Показано, що невеликі домішки аеросилу (А) до вихідної мономерної суміші при використанні ультразвукового перемішування дає змогу формувати полімерний нанокомпозит ПММА/ПУ + А з більш досконалим диспергуванням ПУ в ПММА. Морфологію та фізико-механічні характеристики сформованого матеріалу визначено реокінеетикою процесу.*

Свойства композиционных полимерных материалов в значительной степени определяются свойствами полимерной матрицы, регулировать которые можно добавками “чужого” полимера, и, таким образом, использовать бинарную полимерную матрицу [1]. Одной из проблем формирования новых полимерных смесей является возможность предсказать, как добавки будут влиять на общее фазовое поведение и характеристики материала, особенно если полимеры несовместимы и их смешение приводит к материалам со слабой межфазной адгезией и, следовательно, с бедными механическими характеристиками. Один из классических методов обеспечения адгезии между фазами (уменьшения поверхностного натяжения) — использование третьего компонента — компатибилизатора. В качестве последнего в настоящее время применяют минеральные нанонаполнители, которые, изменяя межфазное натяжение, облегчают диспергирование одной фазы в другой и стабилизируют морфологию смеси [2]. В то же время из-за высокой поверхностной энергии и наличия на поверхности функциональных групп наночастицы склонны к агломерации. Получение наполненных смесей, позволяющих значительно уменьшить агрегацию частиц нанонаполнителя при реакционном формовании, возможно при введении наполнителя в исходную реакционную массу с использованием ультразвукового перемешивания [3–5].

Весь комплекс полезных свойств наполненных смесей определяется их макро- и микроструктурой. Формирование конечной морфологии начинается на ранней стадии превращения и проходит через ряд структурно-реологических переходов [6], сопровождаемых фазовым расслоением первоначально гомогенной реакционной массы. Присутствие в системе частиц нанонаполнителя оказывает существенное влияние на структурно-реологические переходы и конечную морфологию материала.

Нами впервые изучены реокинетика формирования *in situ* смеси полиметилметакрилата (ПММА) и сшитого полиуретана (ПУ), морфология и физико-механические свойства конечных продуктов реакции, а также влияние на них нанонаполнителя. Объектами исследования служили ненаполненные и наполненные смеси ПММА/ПУ массового состава 70/30%. Полиуретан синтезировали из макродиизоцианата на основе полидиэтиленгликольадипи-ната (ММ = 800) и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1 : 2, и триметилпропана как сшивателя цепи. Инициатор полимеризации метилметакрилата (ММА) —

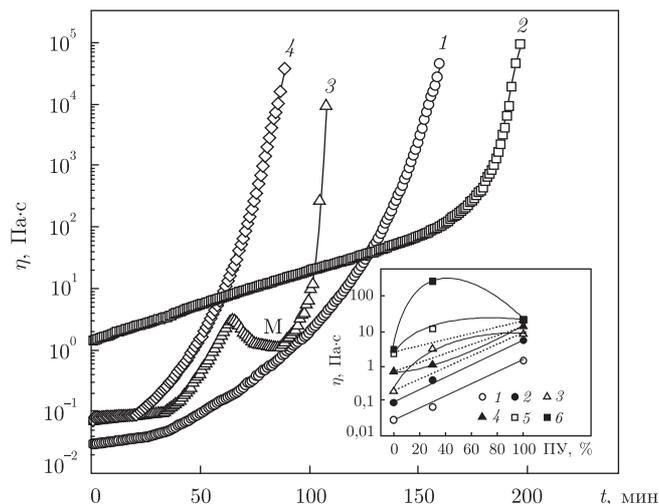


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени формирования ПММА (кривая 1), ПУ (кривая 2), ПММА/ПУ (кривая 3), ПММА/ПУ + А (кривая 4).

Вставка: зависимость вязкости смеси от содержания ПУ при разных временах реакции, мин: 1 — 1; 2 — 50; 3 — 65; 4 — 86; 5 — 102; 6 — 105

1,1'-азо-бис-(изобутиронитрил). Аэросил (А) с  $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$  в количестве 3% по массе вводили в реакционную массу, используя ультразвуковое перемешивание. При таком смешении размеры его агрегатов в конечном отвержденном материале по данным малоуглового рентгеновского рассеяния составляли 3–30 нм. Реакция одновременного получения ПММА и ПУ проходила при 333 К [7].

Реокинетические измерения выполняли на реометре ВРН-2 [8] до гелевой точки  $t^*$  — времени, за которое вязкость отверждаемой системы достигает значения  $10^5 \text{ Па} \cdot \text{с}$  [9].

На рис. 1 представлена временная зависимость вязкости ( $\eta$ ) для ПММА, ПУ и их ненаполненной (ПММА/ПУ) и наполненной (ПММА/ПУ + А) смесей. Известно [10], что при радикальной полимеризации ММА изменение  $\eta$  реакционной массы нельзя описать простой функциональной зависимостью во временном интервале до гелевой точки. Как видно из рисунка, на зависимости  $\lg \eta(t)$  для ПУ можно выделить два участка, где вязкость реакционной системы изменяется по сравнительно простому закону:

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

где  $\eta_0$  — значение вязкости в начальный момент времени;  $k$  — реокинетическая константа.

В то же время суммарный процесс изменения вязкости при формировании бинарной полимерной смеси ПУ/ПММА носит экстремальный характер: после возрастания  $\eta$  в течение 65 мин наблюдается ее падение до минимума при 86 мин (в области вероятного фазового разделения), а затем — дальнейшее возрастание  $\eta$  вплоть до гелевой точки (см. рис. 1). Такой эффект аналогичен экстремальному изменению вязкости при получении ударопрочного полистирола [10]. В этом процессе при некоторой степени конверсии происходит переход от системы, в которой непрерывной фазой является гомогенный раствор каучука в стироле, к системе, в которой каучук выделяется в виде диспергированной фазы в растворе полистирола в стироле, формирующей непрерывную фазу, каучук в которой (при достижении некоторой концентрации образовавшегося при полимеризации полистирола) уже нерастворим. Поэтому можно предположить, что в нашем случае после фазового разделения пер-

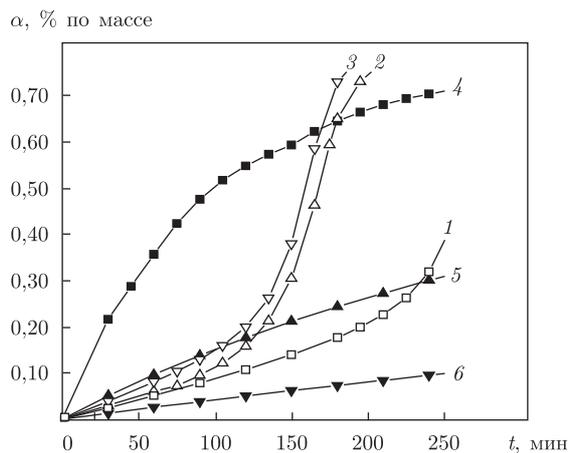


Рис. 2. Кинетические кривые образования исходных ПММА (1), ПУ (4), ПММА в смесях ПММА/ПУ (2), ПММА/ПУ + А (3) и ПУ в смесях ПММА/ПУ (5), ПММА/ПУ + А (6)

воначально гомогенного раствора, формирующегося в ММА ПУ, образуется гетерогенная система, состоящая из дисперсной полиуретановой фазы и непрерывной среды — раствора ПММА в ММА.

При прохождении реакции в течение первых 50 мин зависимость вязкости от состава системы подчиняется правилу логарифмической аддитивности:  $\lg \eta_{\text{смесь}} = 0,7 \lg \eta_{\text{ПММА}} + 0,3 \lg \eta_{\text{ПУ}}$ , что является одним из признаков гомогенности среды (см. рис. 1, вставка). В интервале времени от 50 до 65 мин имеет место положительное отклонение вязкости смеси от закона аддитивности, что может быть связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия уретановых групп растущих цепей ПУ с карбонильными группами ПММА и ММА в еще гомогенной реакционной массе. В промежутке времени от 65 до 86 мин положительное отклонение от аддитивности снижается, и при 86 мин (см. точку минимума М на кривой 3, рис. 1) имеет место отрицательное отклонение функции  $\eta$  (состав) от правила логарифмической аддитивности. Этот эффект, по-видимому, обусловлен выделением ПУ-фазы, и в данном случае фиксируются значения менее вязкой дисперсионной среды (раствор ПММА в собственном мономере). Последующее возрастание  $\eta$  двухкомпонентной реакционной массы вплоть до гель-точки связано с ростом молекулярной массы ПММА и его концентрации, а также с уменьшением содержания ММА.

Введение дисперсного нанонаполнителя приводит к сглаживанию обсуждаемого эффекта, и ход кривой зависимости  $\eta(t)$  иллюстрирует традиционный вид (кривая 4 на рис. 1).

Для определения влияния каждого из компонентов на реокинетику при формировании ненаполненной и наполненной смесей ПММА/ПУ методом изотермической калориметрии была изучена кинетика образования как исходных ПММА и ПУ, так и ПММА и ПУ, формирующихся *in situ* (рис. 2). Из рисунка видно (кривые 4–6), что степень превращения падает в ряду:

$$\alpha_{\text{чист. ПУ}} > \alpha_{\text{ПУ в смеси}} > \alpha_{\text{ПУ в наполн. смеси}}$$

Снижение скорости образования ПУ в смеси (кривая 5) связано с разбавлением уретановых компонентов ММА, которое приводит к снижению их доли в единице объема и закономерному падению скорости реакции. С введением наполнителя (кривая 6) вязкость

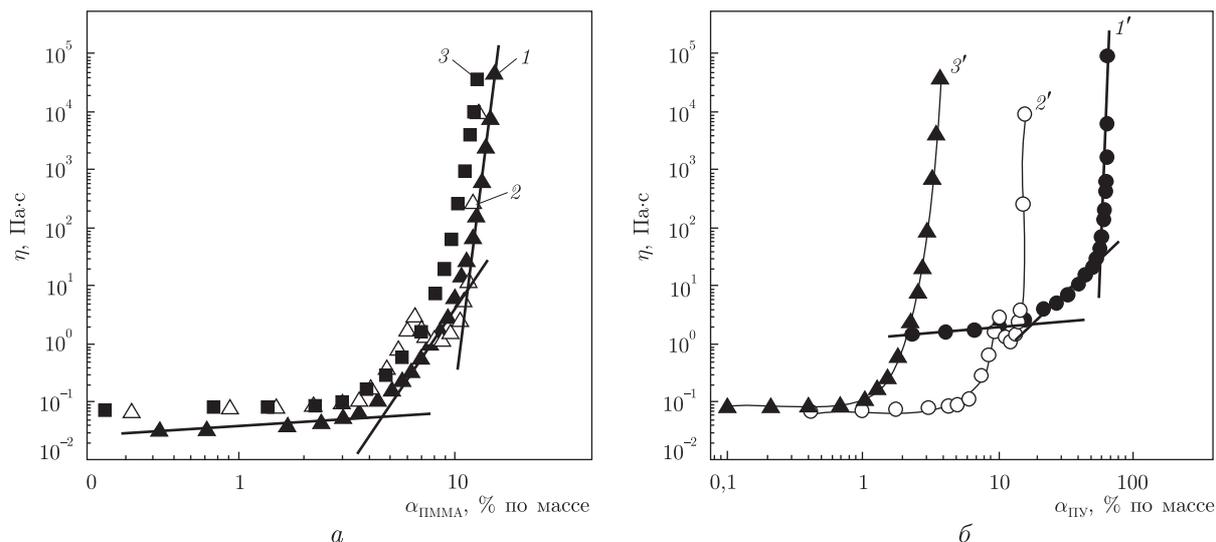


Рис. 3. Зависимость вязкости от степени превращения ПММА (а) и ПУ (б) при формировании исходных ПММА (1), ПУ (1') и смесей ПММА/ПУ (2, 2'), ПММУ/ПУ + А (3, 3')

системы возрастает, подвижность (скорость диффузии) уретановых компонентов снижается, следствием чего является дальнейшее падение скорости реакции в наполненной смеси.

Скорость полимеризации ММА изменяется в ряду (см. кривые 1–3 на рис. 2):

$$\alpha_{\text{чист. ПММА}} < \alpha_{\text{ПММА в смеси}} < \alpha_{\text{ПММА в наполн. смеси}}$$

Рост исходной  $\eta$  смеси приводит к снижению подвижности скорости диффузии макро-радикалов ПММА, результатом чего является падение скорости обрыва цепи [11] и увеличение скорости полимеризации ММА в системе (кривая 2). Незначительное возростание скорости полимеризации ММА при введении наполнителя (кривая 3 на рис. 2) обусловлено этими же причинами и связано с ростом исходной  $\eta$  смеси.

Такое увеличение скорости полимеризации ММА в ненаполненной и наполненной смесях по сравнению с индивидуальным ММА может быть причиной аномального изменения их времени гелеобразования ( $t_{\text{ПММА/ПУ}}^* = 109$  мин,  $t_{\text{ПММА/ПУ+А}}^* = 90$  мин) по сравнению с индивидуальными компонентами ( $t_{\text{ПММА}}^* = 160$  мин,  $t_{\text{ПУ}}^* = 197$  мин) (см. рис. 1).

Влияние компонентов в ненаполненной и наполненной смеси на изменение вязкости в процессе ее формирования представлено на рис. 3 зависимостями  $\eta$  от  $\alpha_{\text{ПММА}}$  и от  $\alpha_{\text{ПУ}}$ . Здесь также приведены такие зависимости для индивидуальных ПММА (кривая 1) и ПУ (кривая 1'). Из рисунка видно, что присутствие ПУ и небольшого количества нанонаполнителя практически не сказывается на характере зависимости вязкости от степени превращения ПММА (экстремум на кривой 2 при  $\alpha = 9\%$  связан с фазовым переходом). Функция  $\eta(\alpha)$  может быть представлена в двойных логарифмических координатах в виде ломаной линии, состоящей из трех участков с различным углом наклона. Это же отмечалось в статьях [8, 12].

Критические значения степени конверсии, при которых изменяются углы наклона зависимости  $\lg \eta$  ( $\lg \alpha$ ), соответственно составляют  $\alpha_{\text{ПММА}} = 4,6\%$  и  $\alpha_{\text{ПУ}} = 11,4\%$ . Согласно монографии [10], достижение критических точек от степени превращения отвечает образованию “сетки зацеплений” в растворе, в связи с чем при  $\alpha_{\text{ПУ}}$  раствор приобретает высокоэластические свойства (появляются обратимые деформации и измеримые значения модуля

высокоэластичности), что является непосредственным доказательством образования флуктуационной сетки зацеплений макромолекул.

Иная ситуация складывается при рассмотрении зависимости  $\eta$  смеси от степени превращения ПУ (см. рис. 3, б). Можно видеть, что гель-точка в формирующейся смеси ПММА/ПУ достигается при заметно более низких степенях превращения ПУ (16,3%) по сравнению с  $\alpha$ , соответствующей гель-точке для индивидуального ПУ (67%). Тенденция значительного снижения  $\alpha$  (3,8%) сохраняется и при введении в смесь малого количества нанонаполнителя. Это вызвано как падением скорости реакции образования ПУ в смесях относительно скорости реакции образования индивидуального ПУ (см. рис. 2), так и увеличением темпа нарастания  $\eta$  вплоть до гель-точки в формирующихся смесях по сравнению с индивидуальным ПУ (кривые 4, 3 и 2 на рис. 1).

Также как и в случае ПММА, зависимость  $\lg \eta$  от  $\lg \alpha_{\text{ПУ}}$  для исходного ПУ и смесей представляется кривой с тремя четко выраженными линейными участками, соответствующими трем областям с различным механизмом превращения, каждая из которых описывается степенным уравнением вида:

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

где  $K$  и  $n$  — константы, определяющие влияние степени конверсии NCO-групп на реологические свойства системы. Эти константы различны для трех участков кривых. Для исходного ПУ на первом участке показатель степени  $n$  в уравнении (2) меньше единицы ( $\sim 0,25$ ). Такое же значение  $n$  сохраняется и на первом участке кривых для смесей. На второй стадии превращения ПУ наклон зависимости  $\lg \eta$  ( $\lg \alpha$ ) составляет 1,9. При таких значениях конверсии NCO-групп  $\eta$  системы при увеличении  $\alpha$  заметно изменяется вследствие увеличения числа разветвлений и одновременного формирования в локальных областях системы отвержденных микрогелевых частиц, концентрация которых постепенно увеличивается. И, наконец, третий участок обсуждаемой зависимости, где  $n \gg 1,9$ , характеризуется резким увеличением вязкости (более чем на порядок) при незначительном увеличении степени превращения, что можно объяснить достижением в отверждаемой системе критического числа разветвлений (по статистической теории гелеобразования Флори) и критической концентрации микрогелевых частичек, приводящих к практически мгновенному формированию объемной химической структурной сетки (макрогеля) и к потере системой текучести.

Аналогичное изменение вязкости при увеличении степени превращения ПУ наблюдается и для смесей (кривые 2', 3' на рис. 3, б). Экстремум на кривой 2' можно связать с фазовым разделением в формирующейся смеси ПММА/ПУ.

Присутствие нанонаполнителя в смеси ПММА/ПУ приводит к кардинальному изменению характера зависимости вязкости от времени реакции и степени превращения компонентов (см. рис. 1, 3). Это выражается в исчезновении экстремума на соответствующих кривых и аномальным уменьшением времени гелеобразования в наполненной смеси. В связи с этим можно предположить изменение уровня гетерогенности в сформированной двухфазной смеси ПММА/ПУ под влиянием аэросила, так как нанонаполнитель может значительно уменьшить размер включений дисперсной полимерной фазы и стабилизировать морфологию гетерогенной смеси [2]. Данные оптической микроскопии образцов исходной реакционной массы и смесей ПММА/ПУ и ПММА/ПУ + А, полученных в процессе реакционного формования в рабочем узле реометра ВРН иллюстрирует рис. 4. Как видно из рисунка, исходная реакционная масса является гомогенной системой, в то время как сформированная смесь ПММА/ПУ является гетерогенной с размерами гетерогенностей, обра-

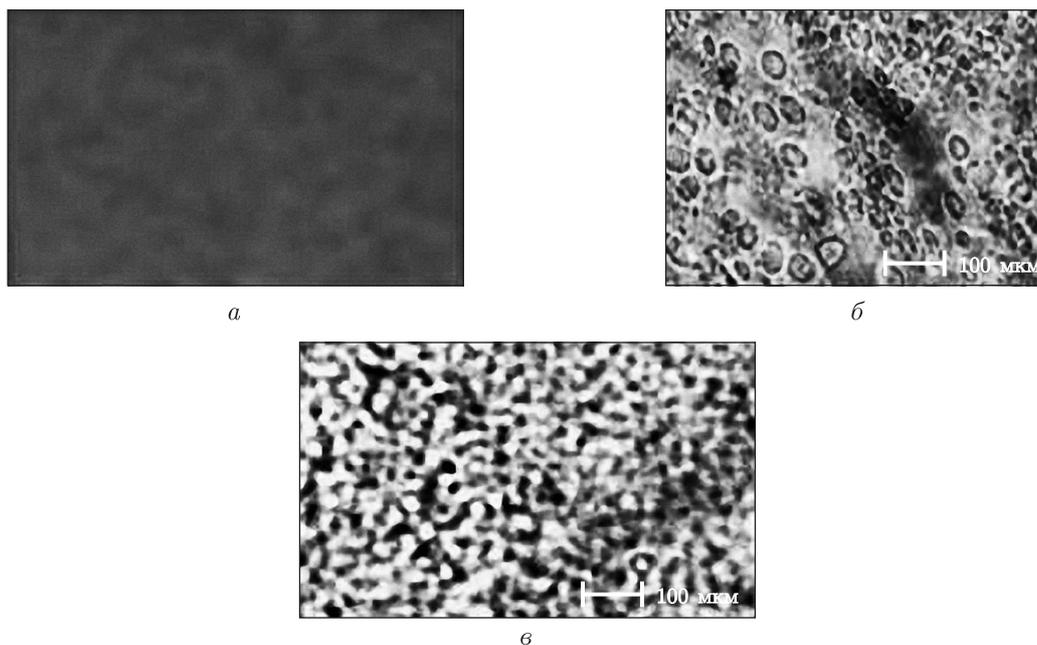


Рис. 4. Микрофотографии исходной гомогенной реакционной смеси (а) и смесей ПММА/ПУ (б) и ПММА/ПУ + А (в), полученных в процессе реакционного формования в рабочем узле реометра ВПН

Таблица 1. Физико-механические свойства сформированных композиций на основе ПММА

Образец	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
ПММА	2,5	52,7	1,5
ПММА/ПУ	1,1	39,5	15,0
ПММА/ПУ + А	1,2	33,3	24,5

зованных в основном ПУ-фазой, равными  $\sim 50$  мкм (см. а и б на рис. 4). С введением нанонаполнителя значительно уменьшаются размеры гетерогенных областей ( $< 10$  мкм).

Существенные изменения в морфологии сформированной смеси под влиянием нанонаполнителя приводят к изменению ее физико-механических свойств (табл. 1). Согласно данным таблицы, добавки ПУ и нанонаполнителя позволяют снизить модуль упругости  $E$  ПММА в  $\sim 2$  раза, уменьшить разрывное напряжение  $\sigma_p$ , а также значительно увеличить разрывное удлинение  $\varepsilon_p$ . Введение нанонаполнителя улучшает и оптические свойства материала на основе смеси ПММА/ПУ.

Таким образом, впервые показано, что при введение небольших добавок аэросила А-300 в исходную реакционную мономерную смесь при ультразвуковом перемешивании, обеспечивающем наноразмерные агрегаты наполнителя, образуется полимерный композиционный материал ПММА/ПУ + А с лучшим диспергированием ПУ в ПММА, что определяется реокинетикой процесса формирования смеси и отражается на морфологии конечных продуктов и их физико-механических свойствах.

1. *Полимерные смеси* / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. – Москва: Мир, 1981. – 549 с.
2. *Elias L., Fenouillot F., Majeste J. C., Cassagnau Ph.* Morphology and rheology of immiscible polymer blend with silica nanoparticles // *Polymer*. – 2007. – **48**. – Р. 6029–6040.
3. *Соколова Ю. А., Шубанов С. М., Кандырин Л. Б., Калугина Е. В.* Полимерные нанокompозиты. Структура. Свойства // *Пласт. массы*. – 2009. – № 3. – С. 18–23.

4. Чвалун С. Н. Полимерные нанокompозиты // Природа. – 2000. – № 7. – С. 22–30.
5. Isayev A. I., Kumar R., Lewis T. M. Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes // Polymer. – 2009. – **50**. – P. 250–260.
6. Емельянов Д. Н. Изменение реологических свойств и структурообразование в реакционных системах при радикальной полимеризации виниловых мономеров: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Москва, 1990. – 43 с.
7. Lipatov Yu. S., Kosyanchuk L. F., Nesterov A. E., Antonenko O. I. Filler effect on polymerisation kinetics and phase separation in polymer blends formed *in situ* // Polym. Int. – 2003. – **52**. – P. 664–669.
8. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е. и др. Связь автоускорения при радикальной полимеризации метилметакрилата в массе со структурными изменениями полимеризующейся системы // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**. – С. 2220–2226.
9. Richter E. B., Macosko C. W. Viscosity changes during isothermal and adiabatic urethane network polymerisation // Polym. Eng. Sci. – 1980. – **20**. – P. 921–927.
10. Малкин А. Я., Кулмичихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – Москва: Химия, 1985. – 240 с.
11. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – Москва: Наука, 1974. – 243 с.
12. Королев Б. А., Лачинов М. Б., Древаль В. Е. и др. Реологическое исследование механизма гель-эффекта при радикальной полимеризации бутилметакрилата в массе // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 1983. – **25**. – С. 2430–2434.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 30.06.2010

**V. F. Shumsky, L. F. Kosyanchuk, T. T. Todosiichuk, I. P. Getmanchuk,  
O. V. Babich, Yu. P. Gomza**

### **Effect of a nanofiller on the rheokinetics of the formation *in situ* of poly(methyl methacrylate) — polyurethane blend**

*The rheokinetics of the formation in situ, morphology, mechanical properties, and the influence of a nanofiller have been studied for the PMMA/PU blend. It is shown that the small addition of silica to the initial monomer blend at the ultrasound mixing allows one to form the polymer nanocomposite PMMA/PU/silica with a better dispersion of PU in PMMA. As evidenced by the rheokinetics of the blend formation, there are an effect on the morphology and an improvement of mechanical characteristics of the material.*