

В. Ф. Шумский, Л. Ф. Косянчук, О. В. Бабич, В. К. Грищенко,  
Н. А. Бусько, И. П. Гетманчук, О. И. Антоненко, Т. Т. Тодосийчук

## Влияние олигомерного азоинициатора на формирование *in situ* смеси полиметилметакрилат — полиуретан. Реокинетика и морфология

(Представлено академиком НАН Украины Е. В. Лебедевым)

*Исследовано влияние олигомерного азоинициатора (ОАИ) на реокинетическую формулировку формирования *in situ* смеси полиметилметакрилат/полиуретан и морфологию конечных материалов. Установлено, что времена начала фазового разделения и гелеобразования взаимосвязаны и находятся в простой зависимости от концентрации инициатора. Показана эффективность использования ОАИ как компатибилизатора при формировании смеси: образуются полимерные композиционные материалы с лучшим диспергированием одного компонента в матрице другого, что определяет морфологию конечных продуктов.*

Бинарные полимерные смеси могут быть получены как смешением расплавов полимеров, так и реакционным формованием, частным случаем которого является их формирование *in situ* из смеси исходных мономерных компонентов.

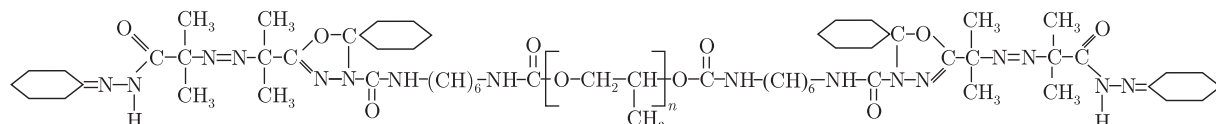
Весь комплекс полезных свойств бинарной полимерной матрицы при реакционном формовании определяется ее макро- и микроструктурой. Как следует из данных публикации [1], формирование конечной морфологии начинается на ранней стадии превращения и проходит через ряд структурно-реологических переходов, сопровождаемых фазовым разделением первоначально гомогенной реакционной массы и переходом гомогенной полимеризации в гетерогенную. При исследовании реологических свойств и морфологии потока в процессе формирования *in situ* смесей полиуретана (ПУ) и полиметилметакрилата (ПММА) было показано [2], что для смеси, в которой дисперсной фазой является ПУ, а матрицей — ПММА, характерно формирование регулярной самоорганизующейся неравновесной морфологии ПУ в виде концентрических окружностей. В случае же ПУ-матрицы наблюдается формирование радиально ориентированной структуры (“веретенца”) из частиц ПММА. Такие результаты, представляя несомненный интерес с точки зрения предсказания эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов, полученных на основе бинарных полимерных матриц, находятся в хорошем согласии с данными работы [3].

Для улучшения эксплуатационных свойств композитов на основе смесей несовместимых полимеров применяют компатибилизаторы. При их введении происходят: уменьшение размера капель дисперсной фазы, стабилизация дисперсии вследствие увеличения поверхностной адгезии между фазами. Такая классическая компатибилизационная стратегия широко применяется при производстве ряда промышленных полимерных смесей.

В последние годы была предложена новая концепция компатибилизации путем использования неорганических наночастиц [4, 5]. Однако такие частицы способны сильно агрегироваться. Уменьшить размеры агрегатов из частиц наполнителей возможно путем химической или физической модификации поверхности [6]. Такой результат достигается и без

модификации поверхности наночастиц в случае ультразвукового их перемешивания в смеси исходных мономеров при формировании полимерной композиции *in situ* [7].

Отметим также возможность компатибилизации смеси ПММА/ПУ при использовании олигомерного азоинициатора (ОАИ), молекула которого состоит из фрагмента полиуретановой цепи и групп, способных инициировать радикальную полимеризацию метилметакрилата (ММА). В ходе этой реакции образуется блоксополимер, состоящий из фрагментов обоих компонентов смеси и способный взаимодействовать с макромолекулами обеих фаз. ОАИ синтезирован на основе *азо-бис-изобутирогидразона* циклогексанона и имеет следующее строение:



В работе авторов настоящего сообщения впервые изучена реокинетика формирования *in situ* смеси ПММА и ПУ, а также морфология конечных продуктов реакции при использовании ОАИ.

Объектом исследования была смесь ПММА/ПУ, массовый состав которой 70/30%. Полиуретан синтезировали из макродиизоцианата на основе полидиэтиленгликолядипината с  $M = 800$ , гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1 : 2, и триметилпропана как сшивателя цепи. Инициатор полимеризации ММА — смесь ДНАК (динитрилазобис-изомасляная кислота) и ОАИ, общая концентрация которой составляла  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Концентрация катализатора уретанообразования (дибутиловодилаурината, ДБОДЛ) —  $1,13 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Кинетику реакции образования ПММА и ПУ в смеси проводили при  $80^\circ\text{C}$  и исследовали на изотермическом калориметре ДАК-1-1а, согласно данным, приведенным в статье [8].

Реокинетические характеристики измеряли в режимах стационарного течения при постоянном напряжении сдвига  $\tau$  на вискозиметре постоянных напряжений ВПН-2 [9]. Отверждение при реокинетическом исследовании проводили до гель-точки. В качестве гель-точки принимали время  $t^*$ , за которое вязкость отверждаемой системы достигает значения  $10^5 \text{ Па} \cdot \text{с}$  [10].

Зависимость вязкости от времени реакции в полулогарифмических координатах для ПММА, ПУ и смесей ПММА/ПУ, полученных при разной концентрации ОАИ, иллюстрирует рис. 1. Видно, что при выбранных условиях реакции для ПММА и ПУ на зависимости  $\lg \eta(t)$  после некоторого индукционного периода (более продолжительного для ПММА) можно выделить два участка, где вязкость реакционной системы изменяется по сравнению простому закону [11]:

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

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

Однако суммарный процесс изменения вязкости при формировании бинарной полимерной смеси ПММА/ПУ носит экстремальный характер: после возрастания вязкости в течение 23 мин наблюдается ее падение до минимума при 28 мин (в области, предположительно соответствующей фазовому разделению смеси), а затем дальнейшее возрастание  $\eta$  вплоть до гель-точки (см. кривую 3 на рис. 1). Известно, что в области

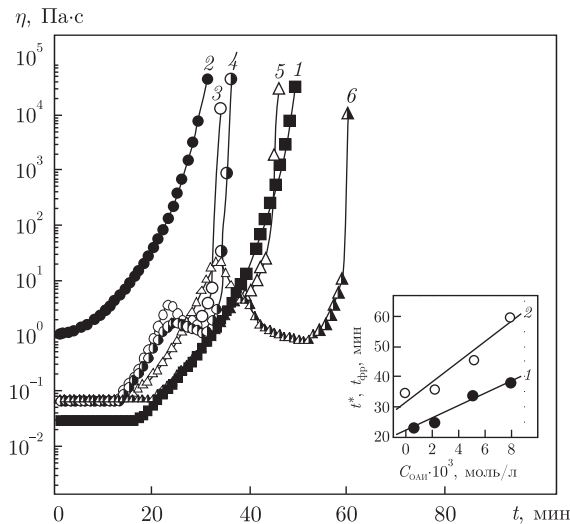


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени формирования ПММА (кривая 1), ПУ (кривая 2), смеси ПММА/ПУ (кривая 3) при концентрации ОАИ, моль/л: 0,002 (4); 0,005 (5) и 0,008 (6).

Врезка: концентрационная зависимость времени начала фазового разделения (1) и гелеобразования (2)

аморфного фазового перехода как смесей расплавов полимеров [12], так и формирующейся двухкомпонентной полимерной системы [2, 7, 11, 13] зависимости вязкости от концентрации, времени или степени превращения имеют экстремальный характер. Авторы работы [12] связывают этот эффект с достижением предела растворимости одного полимера в другом. В случае формирующейся системы ПММА/ПУ при фазовом разделении образуется гетерогенная система, в которой дисперсной фазой являются растущие макромолекулы ПУ, а дисперсионной средой — раствор образующегося ПММА в собственном мономере. При этом вязкость дисперсионной фазы должна быть ниже вязкости гомогенной реакционной массы в момент ее расслоения (в области максимума, см. кривую 3 на рис. 1), что и приводит к экстремальной зависимости  $\eta = f(t, \alpha)$ .

При введении ОАИ и увеличении его содержания в смеси возрастает время гелеобразования и начала фазового разделения (см. кривые 4–6 на рис. 1). Это следует и из врезки на рис. 1, где даны зависимости времени начала фазового расслоения  $t_{\text{фр}}$  и гелеобразования  $t^*$  от концентрации ОАИ. Приведенные зависимости удовлетворительно описываются простой линейной функцией и могут быть представлены следующими аналитическими выражениями:

$$t_{\text{фр}} = t_{\text{фр}0} + b_1 c, \quad (2a)$$

$$t^* = t_0^* + b_2 c, \quad (2б)$$

где  $t_{\text{фр}0} = 22,4$  мин и  $t_0^* = 31,6$  мин — соответственно время начала фазового расслоения и гелеобразования исходной смеси ПММА/ПУ;  $b_1 = 2,01$  мин·л/моль и  $b_2 = 3,32$  мин·л/моль — коэффициенты, характеризующие молекулярную массу полимеризующегося ММА на разных стадиях (времени) реакции формирования исходной смеси ПММА/ПУ. Из представленных результатов следует, что такие параметры реакции формирования *in situ* бинарной матрицы ПММА/ПУ как и время фазового расслоения и гелеобразования взаимосвязаны и находятся в простой зависимости от концентрации инициа-

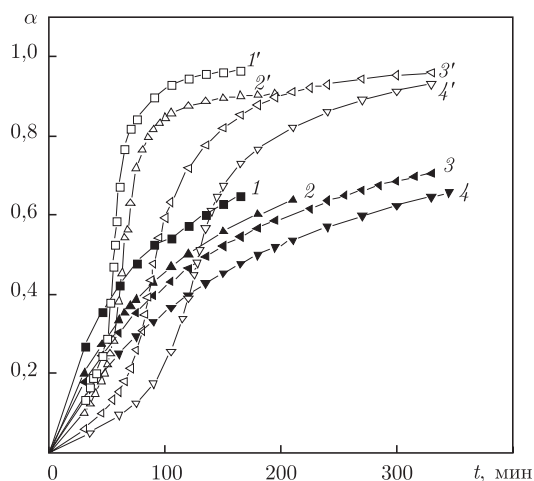


Рис. 2. Кинетические кривые образования ПММА и ПУ в смесях ПММА/ПУ (соответственно кривые 1', 1) при концентрации ОАИ, моль/л: 0,002 (2', 2); 0,005 (3', 3) и 0,008 (4', 4)

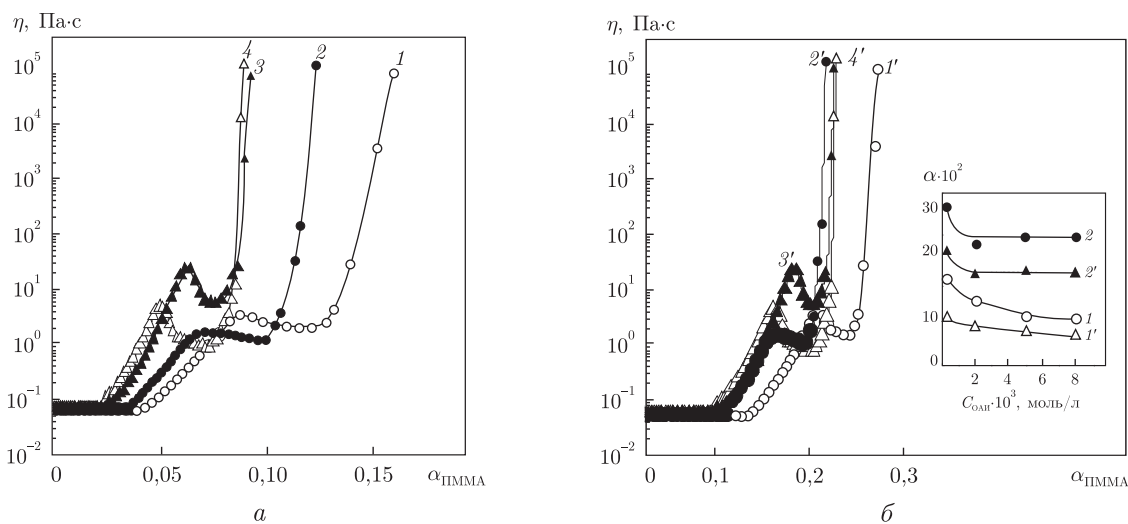


Рис. 3. Зависимость вязкости от степени превращения ПММА (а) и ПУ (б) при формировании смесей ПММА/ПУ (соответственно кривые 1, 1') при концентрации ОАИ, моль/л: 0,002 (2, 2'); 0,005 (3, 3') и 0,008 (4, 4').

Врезка: концентрационная зависимость степени превращения ПММА и ПУ в гель-точке (1, 2) и в начале фазового разделения (1', 2')

тора-компатибилизатора. Такой вывод также справедлив для температурных зависимостей указанных параметров при использовании в качестве компатибилизатора нанонаполнителя [7]. Однако в последнем случае нами не наблюдалось экстремальное изменение вязкости формируемой *in situ* смеси.

Влияние содержания ОАИ на кинетику одновременного формирования ПММА и ПУ в смеси проиллюстрировано на рис. 2, где приведены кинетические кривые образования ПММА и ПУ в смеси ПММА/ПУ. Видно, что с введением в систему ОАИ скорость обеих реакций снижается, причем тем больше, чем больше его концентрация. Причина падения скорости реакции полимеризации ММА определяется, по-видимому, меньшей эффектив-

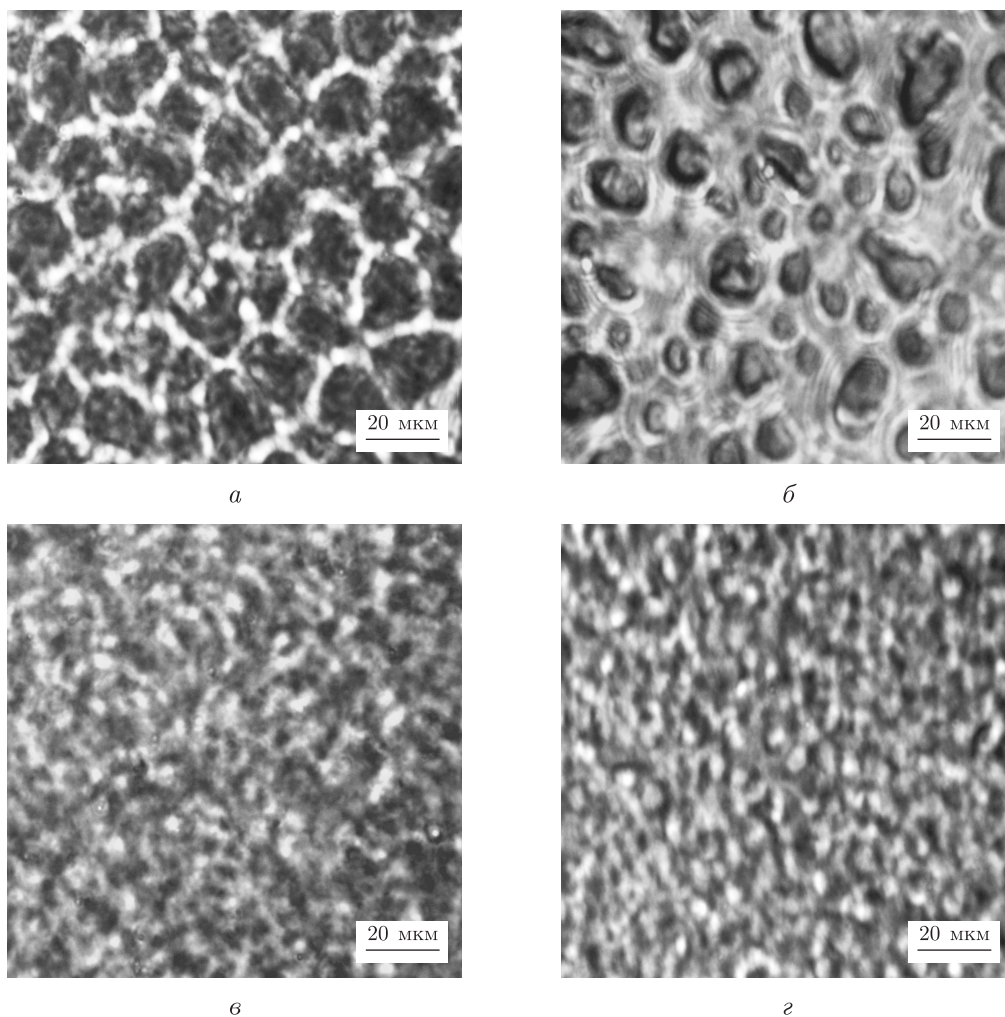


Рис. 4. Микрофотографии сформированных *in situ* смесей ПММА/ПУ (*а*) при концентрации ОАИ, моль/л: 0,002 (*б*); 0,005 (*в*) и 0,008 (*г*)

ностью ОАИ по сравнению с ДНАК. Снижение же скорости уретанообразования может быть обусловлено тем, что образующийся в формируемой смеси сополимер ПММА–ПУ может связывать водородными связями макродиизоцианат. Это приводит к снижению подвижности последнего и падению скорости образования ПУ.

Влияние конверсии компонентов в смеси ПММА/ПУ, содержащей разное количество ОАИ, на изменение вязкости в процессе ее формирования демонстрирует рис. 3, на котором представлены зависимости  $\eta$  от  $\alpha_{\text{ПММА}}$  и от  $\alpha_{\text{ПУ}}$  (см. соответственно *а* и *б* на рис. 3). Из рисунка однозначно следует, что характер изменения вязкости смеси определяется конверсией как ПММА, так и ПУ. Интересно отметить, что при введении в смесь ОАИ и увеличении его концентрации степень превращения компонентов в гель-точке и в начале фазового расслоения для смеси изменяется симбатно (см. врезку на рис. 3, *б*). Этот факт еще раз свидетельствует о глубокой взаимосвязи характеристик процесса реакционного формирования *in situ* бинарной полимерной матрицы ПММА–ПУ при применении в качестве компатилизаторов минеральных и органических веществ.

Введение ОАИ в исходную реакционную смесь приводит к кардинальному изменению морфологии сформированных смесей (рис. 4). Из рисунка видно, что бинарная смесь ПММА/ПУ, сформированная без ОАИ (см. *a* на рис. 4), представляет собой двухфазную систему с размером дисперсных областей  $\sim 15$  мкм. Можно полагать, что эти области являются ассоциатами, состоящими из сшитых полиуретановых частиц размером  $\sim 2$  мкм, которые разделены тонкими жесткими прослойками ПММА. Такая самоорганизующаяся дисперсная морфология определяется реокинетикой формирования бинарной матрицы (см. рис. 1). При введении в исходную реакционную смесь ОАИ время ее гелеобразования возрастает, что обусловлено меньшей скоростью реакции образования каждого из компонентов (см. рис. 2). Это приводит к тому, что размеры дисперсных областей в таком случае уменьшаются, причем тем больше, чем ниже концентрация ОАИ. Здесь необходимо принимать во внимание конкуренцию двух процессов: увеличение размеров выделившихся частиц ПУ-фазы вследствие коалесценции и уменьшение таких размеров из-за компатибилизирующего эффекта ОАИ. Конечные размеры дисперсных частиц определяются кинетикой реакций и концентрацией ОАИ. Как следует из данных рис. 4, лучшее диспергирование достигается при концентрации ОАИ 0,002 и 0,005 моль/л.

Таким образом, впервые нами показана эффективность использования олигомерного азоинициатора как компатибилизатора при формировании *in situ* смеси ПММА/ПУ: образуются полимерные композиционные материалы с лучшим диспергированием одного компонента в матрице другого, что определяется реокинетикой процесса и отражается на морфологии конечных продуктов.

1. 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.
2. Шумский В. Ф., Косянчук Л. Ф., Гетманчук И. П. и др. Реология и морфология формирующихся *in situ* смесей линейных полиуретана и полиметилметакрилата // Высокомолекул. соединения. – 2011. – **53**. – С. 1776–1784.
3. Малкин А. Я., Семаков А. В., Кулмичигин В. Г. Структурообразование при течении полимерных и коллоидных систем // Там же. – 2010. – **52**. – С. 1879–1902.
4. Elias L., Fenouillot F., Majeste J. C., Cassagnau Ph. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles // Polymer. – 2007. – **48**. – P. 6029–6040.
5. Fenouillot F., Cassagnau P., Majeste J.-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends // Ibid. – 2009. – **50**. – P. 1333–1350.
6. Соколова Ю. А., Шубанов С. М., Кандьурин Л. Б., Калугина Е. В. Полимерные нанокомпозиты. Структура. Свойства // Пласт. массы. – 2009. – № 3. – С. 18–23.
7. Шумский В. Ф., Косянчук Л. Ф., Тодосийчук Т. Т. и др. Влияние нанонаполнителя на реокинетику формирующейся смеси полиметилметакрилат – полиуретан // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 137–143.
8. Липатов Ю. С., Алексеева Т. Т., Росовицкий В. Ф. Кинетические особенности отверждения гибридных связующих на основе сетчатого полиуретана и полибутилметакрилата // Докл. АН СССР. – 1989. – **307**. – С. 883–887.
9. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е. Связь автоускорения при радикальной полимеризации метилметакрилата в массе со структурными изменениями полимеризующейся системы // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 1982. – **24**. – С. 2220–2226.
10. Richter E. B., Macosko C. W. Viscosity changes during isothermal and adiabatic network polymerization // Polym. Eng. Sci. – 1980. – **20**. – P. 921–927.
11. Малкин А. Я., Кулмичигин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – Москва: Химия, 1985. – 240 с.
12. Клыкова В. Д., Чалых А. Е., Вершинин Л. В. и др. Фазовое равновесие, структура и свойства смеси полистирол – бутадиен-стирольный сополимер в области расслаивания // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 1985. – **27**. – С. 724–731.

13. Kim H., Char K. Rheological behavior during the phase separation of thermoset epoxy/thermoplastic polymer blends // Korea-Australia Rheol. J. – 2000. – 12, No 1. – P. 77–81.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 16.12.2011*

**В. П. Шумський, Л. Ф. Косянчук, О. В. Бабіч, В. К. Грищенко,  
Н. А. Бусько, І. П. Гетьманчук, О. І. Антоненко, Т. Т. Тодосійчук**

**Вплив олігомерного азоініціатора на формування *in situ* суміші поліметилметакрилат — поліуретан. Реокінетика та морфологія**

*Досліджено вплив олігомерного азоініціатора (ОАІ) на реокінетику формування *in situ* суміші поліметилметакрилат/поліуретан та морфологію кінцевих матеріалів. Встановлено, що часи початку фазового поділу і гелеутворення взаємозв'язані та знаходяться в простій залежності від концентрації ініціатора. Показано ефективність використання ОАІ як компатибілізатора при формуванні суміші: утворюються полімерні композиційні матеріали з кращим диспергуванням одного компонента в матриці іншого, що визначає морфологію кінцевих продуктів.*

**V. F. Shumsky, L. F. Kosyanchuk, O. V. Babich, V. K. Grishchenko,  
N. A. Busko, I. P. Getmanchuk, O. I. Antonenko, T. T. Todosiichuk**

**Effect of an oligoazoinitiator on the formation *in situ* of poly(methyl methacrylate) — polyurethane blend. Rheokinetics and morphology**

*Effect of an oligomeric azoinitiator (OAI) on the rheokinetics of formation *in situ* is investigated for poly(methyl methacrylate)/polyurethane blend (PMMA/PU). The OAI influence on the morphology of final materials is investigated as well. It is determined that the time of the phase separation onset and one of the gelation are interconnected. They are in the simple dependence on the initiator concentration. The efficiency of OAI as a compatibilizer is shown at the blend formation. In consequence, polymer composite materials are formed with a better dispersion of one component in the matrix of another one. This determines the morphology of the final products.*