

## Скейлинговый подход к описанию реокинетики образования полиметилметакрилата, сшитого полиуретана и их смеси, формирующейся *in situ*

### The scaling approach to the description of the rheokinetics of the formation of poly(methylmethacrylate), crosslinked polyurethane and its in situ forming blend

В.Ф. ШУМСКИЙ, Т.Д. ИГНАТОВА, Л.Ф. КОСЯНЧУК,

И.П. ГЕТМАНЧУК, О.И. АНТОНЕНКО, А.А. БРОВКО

V.F. SHUMSKY, T.D. IGNATOVA, L.F. KOSYANCHUK,

I.P. GETMANCHUK, O.I. ANTONENKO, O.O. BROVKO

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

Ikosyanchuk@ukr.net

Показано, что скейлинговый подход к интерпретации данных по реокинетике образования полиметилметакрилата, сшитого полиуретана и их смеси, образующейся *in situ*, дает возможность более полно характеризовать происходящие при этом процессы изменения фазового состояния системы, которые не могут быть выявлены традиционными способами описания экспериментальных реокинетических результатов.

The scaling approach was used to the interpretation of the rheokinetics of poly(methyl methacrylate) and crosslinked polyurethane formation as well as of its in situ forming blend. It was shown that such approach makes it possible to characterize more completely the processes of phase state change of the system that can not be detected by the traditional methods of describing the experimental rheokinetic results.

**Ключевые слова:** скейлинг, вязкость, гелеобразование, фазовое разделение, полимерные смеси.

**Keywords:** scaling, viscosity, gelation, phase separation, polymer blends.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-11-13

При создании полимерных композиционных материалов путем реакционного формирования большое значение для расчетов реальных технологических процессов имеет изучение изменения вязкостных характеристик таких систем в ходе химических реакций. Качественное описание изменения вязкости  $\eta$  со временем  $t$  при изотермическом режиме, как правило, основывается на простейшем экспоненциальном уравнении [1]:

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

где  $\eta_0$  – вязкость реакционной смеси в исходный момент времени,  $k_\eta$  – реокинетическая константа, характеризующая «вискозиметрическую» скорость реакции.

Однако, как отмечают многие авторы [2–4], использование такого способа описания экспериментальных данных не позволяет определять истинное время гелеобразования, которое формально отвечает условию  $\eta \rightarrow \infty$ , поскольку формула (1) не предполагает существования такого предела.

Для описания изменения вязкости со временем с учетом гелеобразования используют концепцию скейлинга [2]. Этот подход приводит к следующему уравнению, которое, как предполагается, должно выполняться в непосредственной близости к гель-точке:

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

где  $t^*$  – время гелеобразования, а  $b$  – «скейлинговый» коэффициент, который в соответствии с теорией [2] должен иметь универсальное значение, равное  $0,7 \pm 0,07$ .

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что уравнение такого типа действительно пригодно для описания зависимости  $\eta(t)$  даже в более широком диапазоне, чем вблизи гель-точки. Но скейлинговый коэффициент не равен теоретическому значению и не постоянен, а изменяется в широком диапазоне значений в зависимости от химической природы отверждаемых компонентов, температуры и других факторов [2–5]. Таковыми могут быть как процессы микрогелеобразования, которое происходит задолго до потери текучести, так и фазового разделения, особенно характерного для образующихся *in situ* смесей полимеров. Можно предположить, что применение концепции скейлинга к описанию

реокинетики формирования таких систем позволит дать более полную характеристику изменениям в физическом состоянии, проходящим одновременно с химическими реакциями.

Мы попытались применить скейлинговый подход к представлению экспериментальных данных, полученных при исследовании реокинетики образования *in situ* смеси полиметилметакрилата (ПММА)/полиуретан (ПУ).

#### Экспериментальная часть

Объектами исследования были смеси ПММА–ПУ состава 70:30 и 80:20 мас.% с ПУ-компонентой, синтезированной из макродиизоцианата на основе олигодиизиленгликольдипината (ОДА) с молекулярной массой (ММ) 800 и 1500 и гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1:2. В качестве сшивателя цепи использовали триметилолпропан в стехиометрическом количестве по отношению к макродиизоцианату. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество метилметакрилата (ММА) с растворенным в нем инициатором (динитрилом азобисизомасляной кислоты), концентрация которого составляла  $1 \times 10^{-2}$  моль/л. Для наполнения смеси использовали аэросил с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г, который предварительно выдерживали в течение 6 часов при температуре 700°C. Кроме того, исследовали смеси, в которые с целью компатibilизации вводили олигомерный азотнициатор, молекулы которого состояли из фрагментов полиуретановой цепи и групп, способных инициировать радикальную полимеризацию MMA.

Реокинетические характеристики измеряли на вискозиметре ВПН-2 [6] при постоянном напряжении сдвига  $\tau = 130$  Па. Отвреждение при реокинетическом исследовании проводили до гель-точки. За гель-точку принималось время  $t^*$ , за которое вязкость отвреждаемой системы достигает значения 10<sup>5</sup> Па·с [7]. 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  $\eta$  – текущая вязкость реакционной системы) в области резкого роста вязкости, как это было предложено в работе [3]. Различие между этими способами оценки  $t^*$  не превышало 3%.

## Результаты и их обсуждение

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов для смеси, целесообразно проанализировать реокинетические кривые для индивидуальных компонентов.

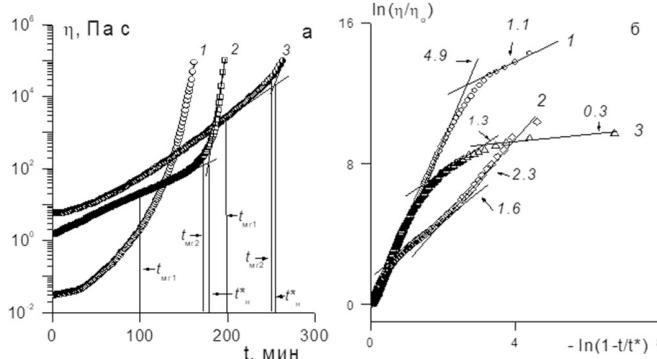


Рис. 1. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) (б) для ПММА (1), ПУ с ММ 800 (2) и 1500 (3).

На рис. 1а представлены традиционные реокинетические зависимости  $\eta(t)$  для ПММА и двух ПУ с различной молекулярной массой олигозифирного блока – 800 и 1500, а на рис. 1б – зависимости в скейлинговых координатах  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1-t/t^*)$  для тех же полимеров.

Из рис. 1б следует, что на зависимости  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1-t/t^*)$  существует две (для ПММА) и три (для ПУ) области экспериментальных данных, которые во всем исследованном временном диапазоне можно удовлетворительно аппроксимировать двумя (тремя) линейными участками с постоянными значениями скейлингового коэффициента  $b$ , которые показаны на рисунке у прямых линий. Видно, что и в нашем случае скейлинговый коэффициент действительно не соответствует его теоретическому значению. Как было отмечено, такой вывод сделан и в работах [2–5]. Появление изломов на зависимости  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1-t/t^*)$  свидетельствует о начале структурных перестроек и изменении механизма течения в системе.

Согласно данным реологических измерений [1], природа гель-эффекта при радикальной полимеризации заключается в образовании сетки флюктуационных зацеплений по достижению некоторой критической длины растущей цепи и (или) концентрации образующегося полимера и соответствующем изменении релаксационных свойств системы (раствора). Т.е. это фактически релаксационный переход из вязкотекущего в высокоэластическое состояние. Можно предположить, что точка пересечения прямых для ПММА на рис. 1б как раз и соответствует времени достижения критической концентрации раствора ПММА в метилметакрилате, начиная с которой происходит формирование сетки переплетений клубков макромолекул и раствор переходит в высокоэластическое состояние.

В работе [1] приведен также подробный анализ реокинетики образования сетчатого ПУ. Изменение вязкости в процессе структурирования реакционноспособных олигомеров рассматривается как следствие гомогенного увеличения молекулярной массы цепей и образования разветвлений, что приводит, в конце концов, к одномоментному формированию сплошной трехмерной сетки. В этом случае вязкость системы в процессе реакции отверждения должна монотонно возрастать вплоть до гель-точки. Однако для ряда систем, например, для эпоксидсодержащих и кремнийорганических олигомеров [8, 9], процесс отверждения сопровождается, кроме линейного увеличения молекулярной массы олигомера на первой стадии, микрофазовым разделением на последующих стадиях вследствие образования локальных гетерогенностей в объеме системы вплоть до формирования макрогеля в момент времени  $t^*$ .

Процесс микрогелеобразования в ПУ во время отверждения проявляется наличием изломов на зависимости вязкости от времени в логарифмических координатах  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1-t/t^*)$  на рис. 1б. Видно, что для обоих ПУ на зависимости вязкости от времени, представленной в таких координатах, наблюдаются два излома. Время первого излома мы назовем временем начала образования частиц микрогеля в реакционной массе  $t_{M1}$ . В момент второго

излома, который соответствует времени  $t_{M2}$ , концентрация частиц микрогелей достигает критического значения, после чего начинается процесс формирования макрогеля. Времена  $t_{M1}$  и  $t_{M2}$  даны в табл. 1 и показаны на рис. 1а, где приведена зависимость вязкости от времени в традиционных координатах. Здесь же отмечено и время начала процесса образования макрогеля  $t^*_H$ , а также время начала гелеобразования  $t^*$ , определенное экспериментально. Времена  $t_{M2}$  и  $t^*_H$  практически совпадают, расхождение не превышает 3 %. Следовательно, скейлинговый подход к обработке реокинетических данных позволяет фиксировать происходящие в процессе отверждения ПУ изменения, которые не проявляются на обычной зависимости  $\eta(t)$ .

Таблица 1. Реокинетические характеристики ПММА и ПУ.

Система	$t_{K}$ , мин	$t_{M1}$ , мин	$t_{M2}$ , мин	$t^*_H$ , мин	$t^*$ , мин
ПММА	154				164
ПУ-1500		198	253	249	264
ПУ-800			100	173	176

Как оказалось, этот вывод справедлив и по отношению к смесям полимеров. Известно, что в области аморфного фазового перехода как смесей расплавов полимеров [10], так и формирующейся двухкомпонентной полимерной системы [1, 11–13], зависимости вязкости от состава, времени, или степени превращения носят экстремальный характер: после некоторого возрастания вязкости наблюдается ее падение до минимума, а затем стремительное возрастание  $\eta$  вплоть до гель-точки. Авторы этих работ связывают появление минимума на реокинетических кривых с достижением предела растворимости одного полимера в другом, т.е. с началом процесса фазового разделения. Однако в силу ряда причин процесс фазового разделения не всегда проявляется наличием минимума на зависимости  $\eta(t)$ .

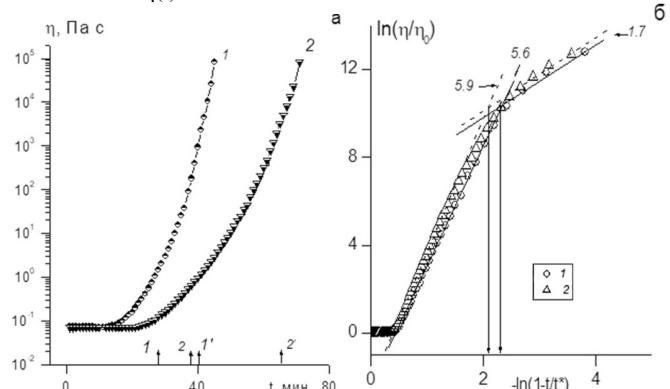


Рис. 2. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) (б) для смеси ПММА-ПУ состава 80:20 мас.%, содержащей 0,002 (1) и 0,008 моль/л азокинициатора (2).

На рис. 2а представлены реокинетические кривые формирования *in situ* смеси ПММА-ПУ на основе ОДА с ММ 800 состава 80:20 мас.%, содержащей разное количество азокинициатора. Из рисунка следует, что кривые  $\eta(t)$  имеют типичный вид возрастания вязкости со временем, по которым нельзя судить о наличии процесса фазового разделения в системе. Однако ранее методом светорассеяния нами было показано [14], что в этих смесях в процессе формирования происходит фазовое разделение, что подтверждается также и микрофотографиями конечных продуктов, на которых четко зафиксированы гетерогенные структуры [14]. Времена начала фазового разделения, определенные методом светорассеяния для этих систем, указаны стрелками 1 и 2 в нижней части рис. 2а. Применение скейлингового подхода к интерпретации реокинетических данных для смесей, содержащих ОАИ (рис. 2б), показывает, что в координатах  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1-t/t^*)$  можно выделить два прямолинейных участка с постоянными значениями скейлингового коэффициента  $b$ , который и для данных систем не равен теоретическому значению. Моменты изломов на кривых рис. 2б отмечены на рис. 2а стрелками 1' и 2', а также представлены в табл. 2. Видно, что наблюдается корреляция между временами начала фазового разделения, определенного методом светорассеяния, и моментами изломов на рис. 2б. Следовательно, можно полагать, что изломы на зависимости  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1-t/t^*)$  свидетельствуют о начале

процесса фазового разделения, определяемого реокинетическим методом, а расхождения во временах начала фазового разделения, определенного двумя методами, связаны с влияниям сдвигового поля на фазовое равновесие в реакционной полимеризующейся системе.

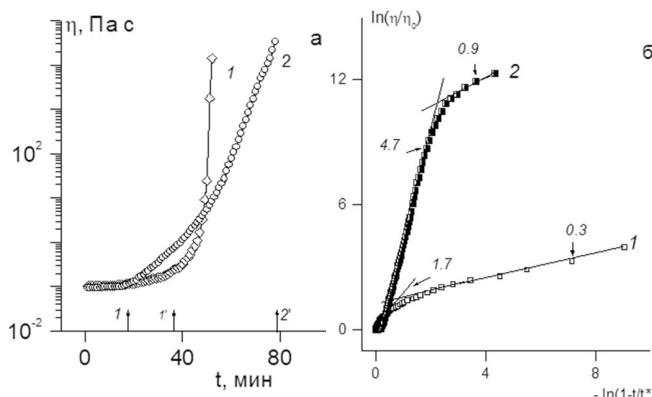
**Таблица 2. Времена начала фазового разделения и гелеобразования для смеси ПММА–ПУ.**

Состав смеси ПММА–ПУ	$t_{\text{фр}}\text{, мин}$ (светорассеяние)	$t_{\text{изл}}\text{, мин}$ (скейлинг)	$t^*\text{, мин}$
70:30	17	31	51
70:30 + А	–	70	87
80:20 + ОАИ (0,002)	25	40	45
80:20 + ОАИ (0,008)	38	64	71

На рис. За показаны реокинетические кривые для смеси ПММА–ПУ на основе ОДА с ММ 1500 состава 70:30 мас.% и смеси этого же состава с ПУ на основе ОДА с ММ 800, наполненной тремя мас.% аэросила. Они также имеют обычный вид зависимости  $\eta(t)$ , не предполагающий наличия фазового разделения. Однако результаты исследования ненаполненной смеси ПММА–ПУ методами светорассеяния и оптической микроскопии [15] показывают, что в процессе ее формирования происходит фазовое разделение, а морфология конечных продуктов реакции имеет явно выраженный гетерогенный характер.

На рис. За время начала фазового разделения, определенное методом светорассеяния, отмечено стрелкой 1. Обработка реокинетических данных для этой смеси в рамках скейлингового подхода (рис. 3б, кривая 1) приводит к результатам, аналогичным для смесей ПММА–ПУ, содержащих ОАИ: на зависимости  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1 - t/t^*)$  также имеется два прямолинейных участка с наклонами, не равными теоретическому значению скейлингового коэффициента, а момент излома, который отмечен на рис. За стрелкой 1', коррелирует со временем начала фазового разделения. Таким образом, и в данном случае скейлинговый подход позволяет определять время начала фазового разделения в смесях, исходя из обычной реокинетической зависимости  $\eta(t)$ .

Для смеси ПММА–ПУ состава 70:30 мас.%, наполненной 3 мас.% аэросила, данные по исследованию процесса фазового разделения методом светорассеяния отсутствуют, однако на зависимости  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1 - t/t^*)$  для этой системы (рис. 3б, кривая 2) имеется излом, который, по нашему мнению, так же как и для выше рассмотренных смесей, можно связать с началом фазового разделения (отмечен на рис. За стрелкой 2').



**Рис. 3. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) для смеси ПММА–ПУ состава 70:30 мас.%, ненаполненной (1) и наполненной 3 мас. % аэросила (2).**

Таким образом, из анализа приведенных данных следует, что применение скейлинговый подход к интерпретации экспериментальных результатов по реокинетике формирования ПММА, сшитого ПУ и получаемых *in situ* их смесей, независимо от формы кривой  $\eta(t)$ , можно судить о проходящих в них процессах изменения фазового состояния. На наш взгляд такой подход является полезным, поскольку он расширяет возможности реокинетических исследований и позволяет более полно описывать процессы, проходящие в исследуемых системах.

## Литература

1. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
2. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – СПб: Профессия, 2010. – 557 с.
3. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Балашов И.Н и др. Реокинетика отверждения и изменение свойств фенол-уретановой композиции. Сопоставление результатов, полученных различными методами.// Высокомолек. соед. – 2001. – Т. А43, № 8. – С. 1331–1339.
4. Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Особенности отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 дициандиамидом.// Высокомолек. соед. – 2005. – Т. А47, № 9. – С. 1621–1627.
5. Жаворонок Е.С., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф. Влияние природы и функциональности эпоксидных олигомеров на реокинетику их отверждения.// Пластичные массы. – 2013. – № 4. – С. 16–20.
6. 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. соедин. – 1982. – Т. А24, № 10. – С. 2220–2226.
7. Richter E.B., Macosko C.W. Viscosity changes during isothermal and adiabatic urethane network polymerization.// Polym. Eng. Sci. – 1980. – V. 20, №14 – P. 921–924.
8. Куличихин С.Г., Астахов П.А., Чернов Ю.П. и др. Реокинетика структурирования эпоксикремнийорганического олигомера отвердителями различной функциональности.// Высокомолек. соед. – 1986. – Т. А28, № 10. – С. 2115–2122.
9. Ященко Л.Н., Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Тодосийчук Т.Т. Реологические закономерности процесса гелеобразования при отверждении эпоксиуретанового олигомера.// Укр.хим.журн. – 2009. – Т. 75, № 1. – С. 67–72.
10. Клыкова В.Д., Чалых А.Е., Вершинин Л.В. и др. Фазовое равновесие, структура и свойства смеси полистирол – бутадиен-стирольный сополимер в области расслаивания.// Высокомолек. соедин. – 1985. – Т. А27, № 4. – С. 724–731.
11. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т. и др. Влияние нанонаполнителя на реокинетику формирующейся *in situ* смеси полиметилметакрилат–полиуретан.// Докл. НАН Украины. – 2011. – №2. – С. 137–143.
12. Kim H., Char K. Reological behavior during the phase separation of thermoset epoxy/thermoplastic polymer blends.// Korea-Australia Rheol. J. – 2000. – Vol. 12, № 1. – P. 77–81.
13. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д. и др. Реокинетика формирования *in situ* наполненных аэросилом смесей полиметилметакрилат–полиуретан.// Полимерный журнал. – 2014. – Т. 36, № 1. – С. 57–65.
14. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д. и др. Реокинетика формирования *in situ* смеси полиметилметакрилат–полиуретан в присутствии олигомерного инициатора полимеризации. Морфология и механические свойства конечных продуктов реакции. // Высокомолек. соедин. – 2015. – Т. Б57, № 5. – С. 346–355.
15. Шумский В.Ф., Игнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф. и др. Влияние молекулярной массы олигоэфирного блока полиуретана и соотношения компонентов на реокинетические характеристики и механические свойства смеси полиметилметакрилат /полиуретан.// Полимерный журнал. – 2017. – Т. 39, № 1. – С. 24–31.