

Академія наук України
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

Бабкіна Наталія Валентинівна

В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ВЗАЄМПРОНИКАЮЧИХ СІТОК НА
ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ ТА ПОЛІБУТИЛМЕТАКРІЛАТУ В
ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КІНЕТИКИ ЇХ ФОРМУВАННЯ

01.04.19 - фізика полімерів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1993



00376147 (S)

78.4
Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних
сполук Академії наук України

Науковий керівник:

академік Ю.С.Ліпатов

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук
В.Ф.Строганов
кандидат хімічних наук
П.В.Дацко

Провідна організація:

Київський університет
ім. Тараса Шевченка

Захист дисертації відбудеться "15" вересня 1993 р.
о "10" годині на засіданні Спеціалізованої Ради
Д 016.18.01 при Інституті хімії високомолекулярних
сполук АН України /253660, м.Київ, Харківське шосе,
б.48, тел. 559-03-86/.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інститута
хімії високомолекулярних сполук АН України

Автореферат розісланий "13" серпня 1993 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої Ради Д 016.18.01
доктор хімічних наук

Ю.М.Нізельський
Ю.М.Нізельський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Успішний розвиток багатьох галузей промисловості залежить від інтенсивності наукових досліджень, метою яких є створення нових полімерних композиційних матеріалів /ПКМ/ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей. Особливість фізико-механічних властивостей ПКМ в значній мірі визначається їх в'язкопружними властивостями.

В останні роки проблема одержання нових полімерних матеріалів з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей все частіше вирішується шляхом створення полімерних матриць складної структури з метою використання їх як в'язуючих для ПКМ. Такого роду в'язуючі мають назву гібридних матриць. Загальною ознакою таких систем є термодінамічна несумісність компонентів, і як слідство, залежність властивостей від ступеня фазового розділення в системі. Взаємопроникаючі полімерні сітки /ВПС/, а також напіввзаємопроникаючі полімерні сітки /напів-ВПС/ складають основу гібридних матриць. Для ВПС характерно те, що процеси розділення фаз проходять внаслідок формування різнорідних сіток з первинно однофазної системи, у зв'язку з чим ступінь мікрофазового розділення визначається як кінетикою фаз розділення, так і кінетикою утворення компонентів. При формуванні ВПС процес мікрофазового розділення накладається на хімічні реакції і обидва процеси проходять одночасно, що визначає характер структури, яка формується. Зміною кінетичних умов реакцій та порядку утворення сіток можливо суттєво впливати на процес формування взаємопроникаючих полімерних сіток. Однак, незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених вивченню в'язкопружних властивостей сітчатих полімерних систем, ще дуже слабо відображено зв'язок цих властивостей із особливостями формування таких систем. Недостатньо вивчен вплив особливостей фазового розділення на в'язкопружні властивості ВПС. Тому є актуальним виявлення взаємозв'язків, які існують між кінетикою формування ВПС, а також наповнених ВПС, мікрофазовим розділенням, яке проходить одночасно з формуванням ВПС та їх

в'язкопружними властивостями.

Робота виконана у відділі фізико-хімії полімерів ІХВС АН України відповідно до теми "Розробка теорії міжфазних взаємодій в багатокомпонентних полімерних системах та створення на цій основі функціональних композиційних матеріалів нового покоління", N держ. реєстрації 01.89.045796.

Метою роботи було дослідження впливу кінетики формування напів-ВПС, ВПС та наповнених ВПС на в'язкопружні властивості, встановлення взаємозв'язків між кінетикою формування та процесом мікрофазового розділення, який відбувається в процесі формування ВПС, та побудова фундаментальних в'язкопружних функцій - спектрів часів релаксації для ВПС.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що в ній:

а/ встановлена залежність в'язкопружних характеристик /модуля пружності, температури склування та інших/ від кінетики формування взаємопроникаючих полімерних сіток;

б/ показано, що при формуванні ВПС спосіб введення одної з складових в вигляді полімеру чи мономеру приводить до зміни фазової структури, що суттєво впливає на в'язкопружні характеристики полімерного матеріалу;

в/ встановлено взаємозв'язки між кінетикою формування та процесом мікрофазового розділення, який відбувається в процесі формування ВПС;

г/ досліджено вплив способу формування напів-ВПС та ВПС /одночасного, послідовного/ на кінцеві властивості матеріалу;

д/ встановлено, що наповнювач, введений в реакційну суміш на стадії формування напів-ВПС впливає як на кінетику реакції, так і на в'язкопружні властивості сформованої ВПС;

е/ вперше побудовано спектри часів релаксації для ВПС.

Практична цінність роботи полягає в тому, що на основі проведених досліджень показано, що зміною кінетики формування напів-ВПС та ВПС можливо регулювати в'язкопружні властивості, ступінь сегрегації та фазову структуру полімерного матеріалу. ВПС на основі поліуретанів мають перспективу для використання їх як вібропоглинаючі полімерні матеріали, і дослідження кінетики їх формування та в'язкопружних властивостей дозволяють спрямовано регулювати властивості таких полімерних матеріалів

та розширювати області їх використання.

Апробація роботи. Основні положення дисертації було апробовано на: 15-ій науково-технічній конференції молодих вчених та спеціалістів "Фізика і механіка композиційних матеріалів на основі полімерів" /Томель, 1986/, Всесоюзній конференції "Синтез, структура і властивості сітчатих полімерів" /Звенигород, 1988/, Республіканській конференції з високомолекулярних сполук /Київ, 1988/, 2-ій Всесоюзній конференції "Суміші полімерів" /Казань, 1990/.

Публікації. Основні результати роботи опубліковані в 8 наукових працях.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку цитованої літератури. Повний об'єм дисертації складає 165 сторінок, включаючи 24 рисунків та 10 таблиць. Бібліографія нарахує 150 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми дисертації, накреслено коло розглянутих у праці проблем.

У першому розділі аналізуються літературні дані пов'язані з вивченням в'язкопружних властивостей ВПС, обґрунтовується їх зв'язок з сумісністю та мікрофазовим розділенням /МФР/ компонентів в полімерних системах. Проведено літературний огляд одержаних кінетичних особливостей формування ВПС та впливу кінетики формування ВПС на МФР і кінцеві властивості матеріалу, щодо впливу наповнювача на мікрофазове розділення при формуванні ВПС, а також розглянуте питання можливості побудови спектрів часів релаксації для ВПС.

Другий розділ присвячено опису експериментальних методів та об'єктів дослідження. Основним методом дослідження в роботі є метод динамічної механічної спектроскопії /ДМС/, який дає можливість одержувати інформацію про в'язкопружні властивості полімерних композитів у широкому температурному діапазоні. Кінетика формування ВПС вивчалась на диференціальному

калориметрі ДАК-І-ІА. Початок мікрофазового розділу в ході реакції визначався методом крапок помутніння на фотокалориметричному приладі ФПС-3. Для побудови узагальненої в'язкопружної функції та спектрів часів релаксації проводилось вимірювання в'язкопружних характеристик досліджуваних об'єктів на приладі Rheometrics Resar II в широкому діапазоні частот. Спектри часів релаксації будувались за методом Ніномія-Феррі, використовуючі рівняння:

$$G(t) = G_e + \int_0^{\infty} H e^{-t/\tau} d(\ln),$$

де $G(t)$ - модуль зсуву у момент часу t ; G_e - граничний, не залежний від частоти модуль зсуву; H - функція розподілу часів релаксації; τ - час релаксації.

Досліджуваними об'єктами були вибрані поліуретанова сітка /ПУ/, лінійний та рідкозшитий полібутилметакрилат /ПБМА/, напів-ВПС на основі сітчастого ПУ та лінійного ПБМА, ВПС на основі сітчастого ПУ та рідкозшитого ПБМА та наповнені напів-ВПС ПУ-ПБМА.

Синтез ПУ сітки здійснювали у присутності каталізатора уретанотворення - дибутилолководилаурату. Напів-ВПС ПУ-ПБМА одержували методом одночасного отвердження, коли сітчастий ПУ формувався у присутності лінійного ПБМА, попередньо розчиненого у бутилацетаті (72 % розчин), та методом формування сітчастого ПУ у присутності бутилметакрилату з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімерізації 2,2'-азо-біс-бутиронитрилом /АІВН/. ВПС одержували методом формування сітчастого ПУ у присутності бутилметакрилату з попередньо розчиненим у ньому зшивачим агентом діметакрилатом триетиленгліколю /ТТМ-3/ та ініціатором радикальної полімерізації. Для синтезу наповнених напів-ВПС ПУ-ПБМА використовували мінеральний наповнювач - тальк /3MgO-4SiO₂-H₂O/ з розміром часток не більш 50 мкм.

Для дослідження впливу кінетики формування ВПС на в'язкопружні властивості використали кілька прийомів:

1/ змінювали співвідношення компонентів в напів-ВПС, ВПС та наповнених ВПС ПУ-ПБМА /50:50, 65:35, 75:25, 85:15/ ; 2/ змінювали температуру формування напів-ВПС та ВПС від 40 до 80°C; 3/

варіювали швидкість уретаноутворення шляхом зміни концентрації каталізатору дибутиловодилаурату від $0,7 \cdot 10^{-4}$ до $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4/ швидкість утворення ПЕМА змінювали шляхом варіювання концентрації ініціатору АІЕН від $0,74 \cdot 10^{-2}$ до $10,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5/ змінювали концентрацію зшиваючого агенту ТТМ-3 від 0,03 до 0,15 моль/л для ВПС ПУ-ПЕМА; 6/ для наповнених напів-ВПС також варіювали співвідношення ПУ/ПЕМА:наповнювач /60:40 та 80:20 ваг.% / при цьому, що співвідношення ПУ та ПЕМА складових залишалося постійним і дорівнювало 3:1.

Ряд напів-ВПС та ВПС з постійним співвідношенням компонентів формували методом одночасного та послідовного двостадійного отвердження.

Третій розділ присвячен обговоренню експериментальних результатів досліджень в'язкопружних властивостей та кінетики формування зазначених полімерних систем, а також побудові узагальненої в'язкопружної функції та спектру часів релаксації для ВПС.

Із розгляду температурних залежностей модуля пружності E' та коефіцієнту механічних втрат $\tan \delta$ ПУ сітки, лінійного ПЕМА та напів-ВПС на їх основі з різним співвідношенням компонентів стає зрозумілим, що досліджена напів-ВПС являє собою типову двофазну систему з двома температурами склування T_g . Суттєвий зсув температур склування для ПЕМА при збільшенні кількості її складової в напів-ВПС та при цьому менш помітний зсув T_g ПУ сітки свідчать про утворення в системі двох фаз різних складів. В результаті одночасного проходження реакції утворення ПУ сітки та мікрофазового розділення, обумовленого термодинамічною несумісністю компонентів, відбувається утворення фаз, збагачених одним із компонентів.

Розраховані відносні об'ємні долі компонентів у фазі, збагаченої ПЕМА, використовуючи рівняння Фокса для сумісних компонентів:

$$1/T_g = \phi_1/T_{g_1} + \phi_2/T_{g_2},$$

де T_{g_1} , T_{g_2} , T_g - температури склування ПУ сітки, ПЕМА та фази, збагаченої одним із компонентів відповідно, а ϕ_1 , ϕ_2 - відносні об'ємні долі ПУ та ПЕМА у кожній з фаз.

З'ясувалося, що, наприклад, доля ϕ_1 ПУ сітки в фазі ПЕМА не

перевищує 0,3 та трохи падає зі збільшенням концентрації ПЕМА в напів-ВПС.

Розрахунки молекулярної маси ланцюгів між вузлами хімічних зшивок по модулю високоеластичності показали певне збільшення зшивки зі збільшенням концентрації ПЕМА.

Виявилось можливим розрахувати внесок сталих топологічних зачеплень по відношенню до внеску хімічних вузлів за рівнянням, запропонованим К.Душеком для неідеальних сіток:

$$E_{\infty} = E_C + E_{\text{зач}}$$

де E_{∞} - рівноважний модуль, E_C - складова, зумовлена хімічними вузлами, $E_{\text{зач}}$ - складова, зумовлена зачепленнями.

Розрахунки показали, що при збільшенні концентрації ПЕМА у системі збільшується внесок до рівноважного модуля пружності ВПС топологічних зачеплень. Це дозволяє зробити висновок, що взаємодія двох несумісних компонентів напів-ВПС у міжфазній області відбувається переважно за рахунок топологічних зачеплень.

Аналіз одержаних результатів дозволяє вперше сформулювати нові уявлення про структуру ВПС та напів-ВПС. Оскільки процес мікрофазового розділення проходить у нерівноважних умовах, то його результатом є утворення двох нерівноважних фаз, склад яких фіксується в результаті хімічної зшивки. Кожна з фаз складається з обох компонентів ВПС і може розглядатися як самостійна ВПС, в якій реалізується сумісність компонентів на молекулярному рівні за рахунок топологічних зачеплень.

На прикладі напів-ВПС ПУ-ПЕМА із співвідношенням компонентів 85:15 досліджено взаємозв'язок між кінетикою отвердження та процесами мікрофазового розділення у полімерних двофазних системах та вплив цих параметрів на в'язкопружні характеристики таких систем. Аналіз одержаних результатів показує, що початок МФР знаходиться у прямій залежності від константи швидкості реакції уретаноутворення.

На рис. 1 наведені анаморфози кінетичних кривих реакції уретаноутворення сітчастого ПУ /криві 1-3/ та у присутності ПЕМА /криві 4-8/, досліджуваних при різній температурі та концентрації каталізатору. Стрілкою позначається початок МФР у системі.

Як для сітчастого ПУ, так і для напів-ВПС ПУ-ПЕМА, одержані анаморфози кінетичних кривих характеризуються наявністю двох

ділянок, що свідчать про зміну швидкості реакції в системі після досягнення певної глибини перетворення. Тільки в одному випадку /крива 8/ ступінь конверсії, при якій починається мікрофазове розділення, збігається зі значенням ступеня конверсії, при якому спостерігається злам на анаморфозах. Ймовірно, при низьких ступенях конверсії внаслідок високої в'язкості у системі МФР уповільнюється та експериментально фіксується при більших ступенях конверсії, що відповідає виникненню термодинамічної несумісності компонентів. Мабуть, відсутність зламів на кінетичних кривих 4-7 у крапці початку МФР зумовлено відсутністю зміни об'єму. Таким чином, у вивченій системі початок мікрофазового розділення залежить від кінетики реакції уретаноутворення.

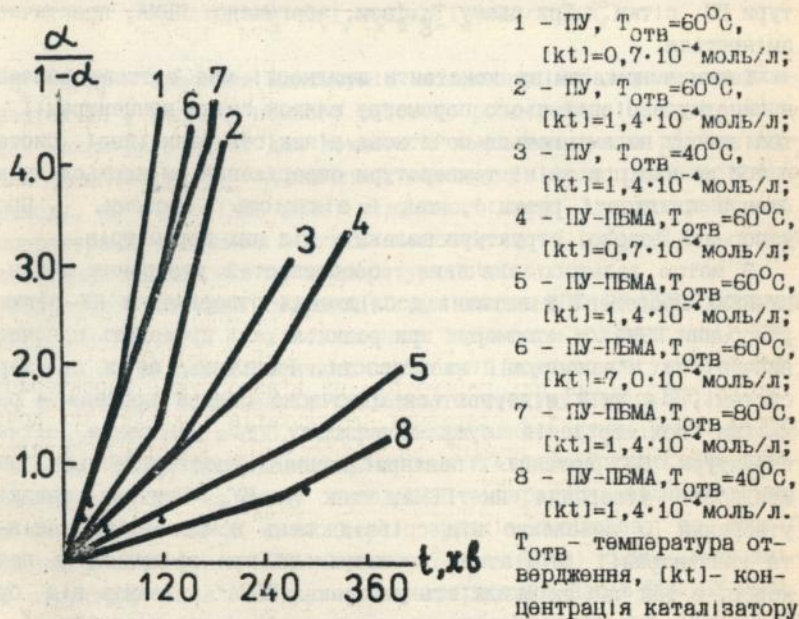


Рис.1. Анаморфози кінетичних кривих процесу уретаноутворення для ПУ сітки /1-3/ та напів-ВПС ПУ-ПБМА із співвідношенням компонентів 85:15 /4-8/.

Вивчено вплив кінетики формування ПУ сітки та напів-ВПС ПУ-ПЕМА на їх в'язкопружні властивості. Виявлено, що зміна температури отвердження та концентрації каталізатору і, як слідство, констант швидкості реакції не дуже впливають на в'язкопружні характеристики ПУ сітки. Однак при дослідженні в'язкопружних властивостей напів-ВПС ПУ-ПЕМА, синтезованих у різних кінетичних умовах, виявлено, що збільшення константи швидкості реакції утворення ПУ сітки зі збільшенням концентрації каталізатору при сталій температурі отвердження приводить до утворення менш зшитої ПУ сітки у двофазній системі. Ріст константи швидкості реакції уретаноутворення при збільшенні температури отвердження приводить до зміщенню T_g фази, збагаченої ПУ, до області високих температур, що, мабуть, зв'язано із зменшенням в'язкості реакційної системи, що приводить до утворення більш регулярної структури ПУ сітки. При цьому T_g фази, збагаченої ПЕМА, практично не змінюється.

Таким чином, зміна константи швидкості має суттєве значення: в випадку варіації цього параметру шляхом зміни концентрації каталізатору не змінюється початкова в'язкість реакційної системи, в той же час при зміні температури отвердження змінюються як константа швидкості реакції, так і в'язкість системи. Процес утворення фазової структури залежить від цих параметрів.

З метою дальшого вивчення особливостей утворення напів-ВПС ПУ-ПЕМА проведені кінетичні дослідження отвердження ПУ сітки та утворення ПЕМА /з мономеру/ при реакціях, які проходять одночасно, вивчені їх в'язкопружні властивості. Виявлено, що в полімерній системі, в якій відбуваються одночасно обидва процеса - радикальна полімерізація бутілметакрилату та утворення сітчастої структури ПУ /реакція поліпрієднання/ спостерігається зміна швидкості утворення як ПЕМА, так і ПУ. Причому швидкість утворення ПУ незалежно від співвідношень компонентів в напів-ВПС та концентрації ініціатору зменшується при зрівнянні з початковою, в той час як швидкість утворення ПЕМА залежить від будь-якого фактору, викликаючого підвищення в'язкості реакційного середовища. Напевно, у даному випадку це пов'язано з гелі-ефектом.

Дослідження в'язкопружних характеристик ПУ, ПЕМА та напів-ВПС ПУ-ПЕМА виявило незначну зміну температури склування для зразків

ПЕМА при зростанні швидкості радикальної полімерізації, в той час як зміна швидкості полімерізації ЕМА приводить до суттєвих змін в'язкопружних властивостей напів-ВПС. Зміни в'язкопружних властивостей свідчать про незавершеність процесів мікрофазового розділення у напів-ВПС ПУ-ПЕМА та про суттєвий вплив кінетичних параметрів на цей процес. Аналіз значень пружного модуля в області високоеластичності виявив збільшення E_{∞} для зразків напів-ВПС при порівнянні з ПУ сіткою. Це, мабуть, пов'язано не тільки із внеском топологічних зачеплень, а також із збільшенням молекулярної взаємодії між компонентами та зростанням хімічних зшивок у ПУ складовій, про що свідчить підвищення T_g фази, збагаченої ПУ.

За параметрами релаксаційних максимумів зроблен розрахунок ступеню сегрегації за формулою:

$$\alpha = (h_1 + h_2 - (h_1 l_1 + h_2 l_2 + h_m l_m) / L) / (h_1^{\circ} + h_2^{\circ}),$$

де h_1° та h_2° - значення максимумів механічних втрат у чистих компонентах та у випадку повного фазового розділення; h_1 та h_2 - значення максимумів втрат для кожного з компонентів при різних ступенях розділення; h_m - значення максимуму втрат релаксаційного переходу, що відповідає появі міжфазного шару; L - інтервал між температурами склування чистих компонентів; l_1 , l_2 , l_m - зсуви відповідних максимумів по температурній шкалі.

Розрахунок ступеня сегрегації для напів-ВПС ПУ-ПЕМА показав підвищення значення α із збільшенням швидкості полімерізації ЕМА. Таким чином, зміною кінетичних параметрів можливо регулювати ступінь сегрегації компонентів та фазову структуру напів-ВПС.

Для зразків напів-ВПС, одержаних при використанні мономера ЕМА та розчину ПЕМА, проведено порівняння їх в'язкопружних властивостей. З рис. 2, на якому наведені температурні залежності механічних втрат $\lg \delta$ цієї серії зразків випливає, що спосіб введення у композицію ПЕМА (мономер ЕМА ч. ПЕМА) кардинально змінює структуру та в'язкопружні характеристики напів-ВПС ПУ-ПЕМА. Напевно, така різниця в'язкопружних властивостей при однаковому складі напів-ВПС обумовлена різними умовами як мікрофазового розділення, так і кінетичними умовами реакції.

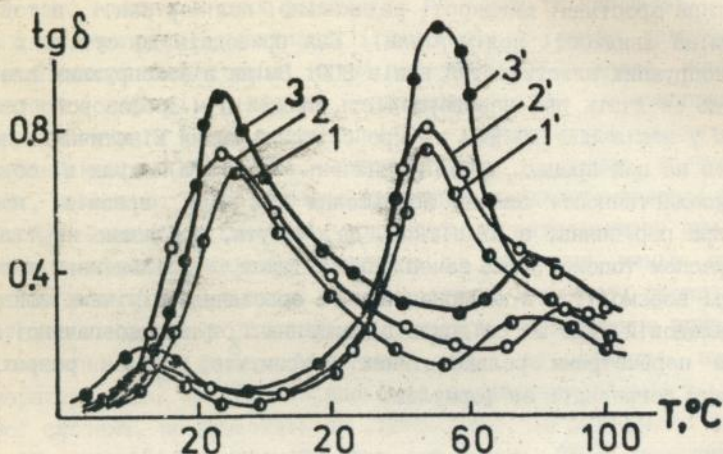


Рис.2. Температурні залежності механічних втрат для напів-ВПС ПУ-ПБМА при використанні мономеру БМА та полімеру ПБМА 1 та 1'- ПУ-ПБМА 85:15, 1- мономер БМА, 1'- полімер ПБМА; 2 та 2'- ПУ-ПБМА 75:25, 2- мономер БМА, 2'- полімер ПБМА; 3 та 3'- ПУ-ПБМА 65:35, 3- мономер БМА, 3'- полімер ПБМА.

На наступному етапі роботи проведені кінетичні дослідження для одночасно відбуваючих реакцій утворення ВПС ПУ-ПБМА при температурі 60°C як для різних співвідношень компонентів при сталій концентрації ініціатору та зшиваючого агенту ТГМ-3, так і при сталому співвідношенні ПУ-ПБМА, але з різною кількістю ініціатору та ТГМ-3, досліджені їх в'язкопружні властивості.

Виявлено, що зі збільшенням концентрації зшиваючого агенту та концентрації ініціатору швидкість полімеризації БМА+ТГМ-3 в ВПС та швидкість уретанотворення зменшуються. Мікрофазове розділення не впливає на швидкості реакцій, що може мати місце у випадку МФР, яке відбувається за спінодальним механізмом та знаходиться на початковій стадії.

Зміни T_g на температурних залежностях механічних втрат при зміні співвідношень компонентів в ВПС, концентрації ініціатору та концентрації ТГМ-3 свідчать, як і у випадку напів-ВПС ПУ-ПБМА, що зміною кінетичних факторів утворення двофазної системи можливо змінювати в'язкопружні властивості ВПС.

Найбільш радикальні зміни властивостей ВПС та напів-ВПС досягаються варіацією послідовності отвердження складових та використанням фотополімерізуючих компонентів. Для різних режимів одержання напів-ВПС та ВПС було використано одночасне отвердження та послідовне двостадійне отвердження композиції із застосуванням фотополімерізації БМА. В табл. 1 приведені дані температур склування фаз, збагачених одним з компонентів та ступенів сегрегації для напів-ВПС та ВПС, одержаних при різних режимах утворення.

Дослідження в'язкопружних властивостей даних зразків виявило, що послідовність отвердження складових напів-ВПС та ВПС ПУ-ПЕМА та регулювання швидкості уретанотворення змінює фазову структуру, ступінь сумісності та комплекс властивостей полімерного матеріалу в цілому.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики напів-ВПС та ВПС із співвідношенням компонентів при різних засобах формування.

[kt]·10 ⁴ , моль/л	Спосіб одержання напів-ВПС та ВПС ПУ-ПЕМА	напів-ВПС			ВПС		
		T _{гПУ} , °C	T _{гПЕМА} , °C	α	T _{гПУ}	T _{гПЕМА}	α
1,4	1-одночасне 2 отв.при 60°C	-10	75	0,29	-13	75	0,13
-	1-фт. при 25°C, 2-отв.при 60°C	-30	55	0,54	-35	45	0,26
7,0	1-фт. при 25°C, 2-отв.при 60°C	-15	75	0,26	-15	65	0,17
1,4	1-отв.при 40°C, 2-отв.при 60°C	-5	-	-	-10	38	0,05
0,7	1-отв.при 25°C, 2-фт. при 25°C	-15	75	0,21	-25	55	0,17

Примітки: [kt] - концентрація каталізатору; концентрація ініціатору при формуванні напів-ВПС та ВПС у всіх експериментах дорівнювала 5,4·10⁻² моль/л; 1 та 2 - стадії формування; "отв." - термо-

отвердження композиції; "фт." - фотоплімерізація композиції.

Одержані експериментальні дані про вплив кінетичних умов реакцій при формуванні ВПС ПУ-ПЕМА на ступінь сегрегації компонентів ВПС дозволяють зробити деякі загальні висновки про вплив кінетичних умов реакції на процеси мікрофазового розділення та структуру складаючих фаз. З точки зору фазового стану можливі три наступних випадки.

1. Коли одна сітка утворюється набагато швидше за другу, то її формування практично відбувається у рідкій фазі компонентів другої сітки. В цьому випадку фазове розділення у системі може відбутися достатньо повно та незагальмовано - можливо виділення набухшої фази першої сітки в середовищі компонентів другої. Останні утворюють сітку на більш пізній стадії формування ВПС і в результаті виникає мікрофазова структура з достатньо високою ступінню сегрегації.

2. В випадку коли реакція формування обох сіток характеризується високими швидкостями, мікрофазове розділення не встигає відбутися і система заморожує структуру, що характерна для однофазового стану. Ця система термодинамічно нерівноважна, але характеризується уявленою "загартованою" структурою вихідної реакційної суміші.

3. Найбільш поширений випадок - збіг по часу швидкості утворення обох сіток. Мікрофазове розділення починається в ході реакції та його продовження гальмується по мірі формування сітчастої структури. МФР зупинюється на стадії, яка визначається швидкостями складових реакцій. Утворюється двофазна структура з незавершеним мікрофазовим розділенням, при цьому склад фаз залежить від швидкостей реакції та мікрофазового розділення, що досягається до моменту зупинки фазового розділення внаслідок зшивання.

Таким чином, в ВПС внаслідок особливостей їх формування, практично не реалізуються випадки рівноважного фазового розділення. У всіх випадках фази, що виділяються, мають склад, якій відповідає стану змішування компонентів на більш ранніх стадіях реакції до початку сильного гальмування мікрофазового розділення внаслідок затрудненості дифузійних процесів та зшивання. Разом з цим кожна фаза, як володіюча своєю власною температурою склування, може

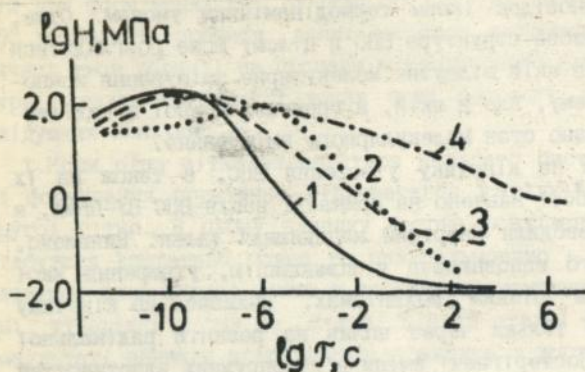
бути розглянута як фаза, яка знаходиться в стані квазі-рівноваги. Але при цьому треба мати на увазі, що це - загальмований стан рівноваги, якій відповідає іншим термодінамічним умовам. Отже, нерівноважна мікрофазова структура ВПС в цілому може розглядатися як мікрогетерогенна, в якій відсутнє молекулярне змішування компонентів по всьому об'єму, але в якій, в границях кожної з виділившихся фаз, загальмовано стан молекулярного змішування.

Вплив наповнювача на кінетику утворення ВПС, а також на їх в'язкопружні властивості вивчено на прикладі напів-ВПС ПУ-ПЕМА, в які при формуванні вводили інертний наповнювач тальк. Виявлено, що введення інертного наповнювача у композицію, утворення якої здійснюється по двом різним механізмах, впливає на кінетику формування напів-ВПС тільки через вплив на реакцію радикальної полімеризації ЕМА. Спостерігаючи зміни в'язкопружних властивостей для наповнених напів-ВПС ПУ-ПЕМА та розраховані для них значення ступенів сегрегації вказують на гальмування процесів мікрофазового розділу при введенні інертного наповнювача. В залежності від кількості наповнювача змінюється співвідношення між вкладами його впливу на кінетику реакції, яка визначає МФР, та на фазове розділення, яке загальмовується наповнювачем внаслідок фіксування початкової структури реакційної суміші.

Аналіз в'язкопружних характеристик дозволяє зробити висновок, що при введенні наповнювача в напів-ВПС відбувається помітне обмеження молекулярної рухомості макромолекул компонентів на поверхні наповнювача.

Використання тільки однієї частоти при вимірюванні в'язкопружних характеристик методом ДМС не дозволяє одержати повну інформацію про релаксаційні властивості ВПС. Для ПУ, ПЕМА та ВПС вимірювані в'язкопружні характеристики у широкому діапазоні частот, побудовані узагальнені в'язкопружні функції та спектри часів релаксації.

Для побудови узагальнених в'язкопружних функцій досліджуваних полімерних матеріалів використано метод Л. введених змінних, який дозволяє поширити функцію динамічного модуля зсуву на 16-декад уздовж вісі частот. З узагальнених залежностей дійсної частини комплексного модуля зсуву від частоти методом Ніномія-Феррі побудовані спектри часів релаксації для ПУ, ПЕМА та ВПС ПУ-ПЕМА з різним співвідношенням компонентів, які приведені на рис. 3.



- 1 - ПУ, 2 - ПЕМА,
3 - ПУ-ПЕМА 65:35,
4 - ПУ-ПЕМА 50:50

Рис.3. Спектри часів релаксації для ПУ, ПЕМА та ВПС ПУ-ПЕМА.

Одержані результати свідчать, що ВПС мають набагато більший набір часів релаксації при порівнянні з чистими індивідуальними сітками, що пояснюється існуванням двофазної системи, де кожна фаза збагачена одним з компонентів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Результати дослідження в'язкопружних властивостей напів-ВПС ПУ-ПЕМА показали, що кожна з фаз у системі складається з обох компонентів ВПС і може бути розглянута як самостійна ВПС, в якій реалізується змішування компонентів на молекулярному рівні за рахунок топологічних зачеплень.
2. Вивчення взаємозв'язків кінетики отвердження та процесів МФР на прикладі напів-ВПС ПУ-ПЕМА при введенні високомолекулярного ПЕМА виявило, що початок мікрофазового розділення суттєво залежить від швидкості отвердження ПУ сітки, в той час як само МФР не відбувається на кінетиці формування.
3. Встановлено, що зміною кінетичних параметрів формування напів-ВПС та ВПС ПУ-ПЕМА /швидкості отвердження ПУ сітки, швидкості полімерізації БМА/ можливо регулювати в'язкопружні властивос-

ті, ступінь сегрегації та фазову структуру матеріалу.

4. Виявлено, що при формуванні напів-ВПС ПУ-ПБМА спосіб введення у композицію ПБМА /мономер БМА чи розчин ПБМА/ кардинально змінює структуру та в'язкопружні властивості полімерного матеріалу, що обумовлено різними умовами як МФР, так і кінетичними умовами реакції.
5. Вплив наповнювача на кінетику формування ВПС та в'язкопружні властивості обумовлено двома факторами: 1/ особисто впливом наповнювача на кінетику реакції формування напів-ВПС, яка визначає ступінь мікрофазового розділення, та 2/ на гальмування МФР внаслідок локального підвищення в'язкості поблизу границі розділу з твердою поверхністю та адсорбційного фіксування початкової структури реакційної суміші. Співвідношення обох ефектів залежить від кількості наповнювача, але у всіх випадках його введення знижує ступінь мікрофазового розділу системи в ході реакції.
6. На основі побудови узагальнених в'язкопружних функцій та спектрів часів релаксації для ВПС ПУ-ПБМА виявлено, що ВПС мають набагато більший набір часів релаксації зі зрівнянням з чистими індивідуальними сітками.
7. Аналіз впливу кінетики формування ВПС на МФР та в'язкопружні властивості дозволяє зробити висновок, що в ВПС внаслідок особливостей їх формування, практично не реалізуються випадки рівноважного фазового розділення. Мікрофазова мікрогетерогенна структура ВПС в цілому може бути розглянута як нерівноважна, в якій у границях кожної з виділившихся фаз, заморожено стан молекулярного змішування.

Основний зміст дисертації викладено у наступних публікаціях:

1. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Росовицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В. Влияние наполнителей на вязкоупругие свойства и совместимость компонентов взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана и п-лиефиракрилата // Высокомолек. соед. Сер.А. -1988.-Т.30, №3.-С.640-655.
2. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.Ф., Росовицкий В.Ф., Горбач Л.А., Бабкина Н.В. Вязкоупругие свойства градиентных взаимопроникающих полимерных сеток //Механика композит.матер.

- 1988.-N 6.-С.1028-1033.
3. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. Особенности формирования та в'язкопружні властивості напіввзаємопроникаючих сіток поліуретан - полібутилметакрилат // Доп. АН УРСР.Сер.Б.-1988.-N 5.-С.49-52.
 4. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. Влияние кинетики формирования гибридных связующих на их вязкоупругие свойства // В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров", Звенигород, 1988.-С.24.
 5. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Росовицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В. Об изменении совместимости компонентов взаимопроникающих полимерных сеток под влиянием наполнителей // Докл. АН СССР.-1989.-Т.291, N 3.- С.908-912.
 6. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. Зависимость вязкоупругих свойств гибридных связующих от кинетики их формирования // Высокомолек. соед. Сер.А.-1989.-Т.31, N 7.-С.1493-1497.
 7. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. Изучение зависимости вязкоупругих свойств гибридных связующих от кинетики их формирования // В кн.:Тезисы II Всесоюзной конференции "Смеси полимеров", Казань, КХТИ 90,1990.-С.101.
 8. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. Formation kinetics and viscoelastic properties of semi-interpenetrating networks based on crosslinked polyurethane and poly(butyl methacrylate)//Polymer.-1992.-Vol.33,N 3.-P.609-618.

Підп. до друку. 30.07.93. Формат 60 × 84 ¹/₁₆ Папір офс.
Друк. офс. Умовн. друк. арк. 0,93 Обл.-вид. арк. 266 тир. 100
Зам. 3-3808.

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Репіна, 4.

AB 27.881

AB 27.881