

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

СКИБА
СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ

ФОРМУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ ВПС НА
ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ ТА ПОЛІЕФІРАКРИЛАТУ

02.00.07 - Фізична хімія полімерів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

С.Скиба

Київ -1996

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук
НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
професор Л.М. Сергєєва

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних
наук, професор М.І. Шут
доктор хімічних наук
професор В.П. Привалко

Провідна організація: УкрДНДПластмас
м. Донецьк

ЛННБ України ім.В.Стефаника

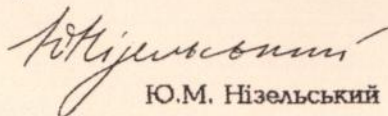


00739391 (W)

Захист відбудеться "8" вересня 1996 р. о 10 годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.71.01. при Інституті хімії
високомолекулярних сполук НАН України /253160, м. Київ,
Харківське шосе, 48, тел 551 03 86 /.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту хімії
високомолекулярних сполук НАН України.

Автореферат розіслано "6" вересня 1996 р.
Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради Д 01.71.01.
доктор хімічних наук


Ю.М. Нізельський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток полімерної хімії в найближчі десятиріччя буде йти не стільки шляхом створення нових олігомерів і полімерів, скільки шляхом модифікації уже створених полімерів і композицій на їх основі. Останнім часом ця задача вирішується, як правило, шляхом створення полімерних сумішей складної структури, до яких можна віднести і взаємопроникні полімерні сітки (ВПС).

У відповідності до теоретичних засад, що були розвинуті Ю.С. Ліпатовим, структура і властивості композиційних полімерних матеріалів на основі ВПС визначаються головним чином впливом твердої поверхні наповнювачів на кінетику формування і процеси мікрофазового розшарування в системі. Тому вивчення впливу наповнювачів на процеси формування і властивості ВПС є актуальною задачею. Її вирішення буде сприяти виявленню і поясненню механізму впливу наповнювачів на мікрофазове розшарування і властивості наповнених ВПС, що в свою чергу дозволить науково обгрунтовано одержувати композиційні полімерні матеріали з наперед заданим комплексом властивостей.

Ступінь дослідження тематики

Перша робота по дослідженню наповнених ВПС була виконана Ю.С. Ліпатовим і Л.М. Сергєєвою в 1974 році. Всі наступні роботи з наповнених ВПС виконувались в ІХВС НАН України. Дана робота виконана під керівництвом д.х.н., професора Л.М. Сергєєвої в рамках досліджень ІХВС НАН України згідно теми "Дослідження фізико-хімічних властивостей взаємопроникних полімерних сіток і наповнених систем на їх основі", 1985-1989р.р., № державної реєстрації 01.85.00.36.4.00.

Мета роботи полягала у визначенні впливу дрібнодисперсних наповнювачів різної хімічної природи на формування, мікрофазове розшарування, сумісність компонентів, напружений стан і кінцеві властивості наповнених одночасних ВПС на основі поліуретану (ПУ) і поліефіракрилату (ПЕА). У зв'язку з цим вирішувались такі задачі:

1. Вивчення кінетичних особливостей процесів формування суміші двох сітчастих полімерів типу ВПС.
2. Дослідження складу граничного шару в ВПС на границі з твердою поверхнею.
3. Дослідження впливу дрібнодисперсних наповнювачів різної хімічної природи на формування ВПС.
4. Встановлення взаємозв'язку між кінетикою формування наповнених ВПС і утворенням в них внутрішніх напружень.
5. Термодинамічне дослідження взаємодій в наповнених ВПС.

6. Розгляд впливу наповнювачів на сумісність компонентів, в'язкопружні і діелектричні властивості ВПС.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше було детально досліджено вплив наповнювачів різної хімічної природи на формування, структуру, сумісність і фізико-механічні властивості поліуретан-поліакрилатних ВПС.

Вперше встановлено, що швидкості формування двох різних сіток в складі ВПС взаємопов'язані: зміна однієї з них значною мірою впливає на швидкість утворення другої. Показано, що ступінь цього впливу і його напрям залежить від складу ВПС.

Вперше виявлено, що при введенні в ВПС з несумісними компонентами деяких наповнювачів проходить зміна мікрофазового розшарування в системі, покращення сумісності компонентів, що вказує на компатибілізуючу дію наповнювачів. Встановлено, що наповнювач веде до зміни кінетики формування компонентів ВПС, що в свою чергу впливає на фізико-механічні властивості композиції.

Дослідження внутрішніх напружень в наповнених ВПС показали, що їх формування знаходиться в тісному взаємозв'язку з концентрацією і кінетикою формування високомодульного компонента цих систем.

Практична цінність роботи. Результати досліджень формування та властивостей наповнених ВПС, що були отримані в роботі, можуть бути використані для оптимізації умов створення композиційних полімерних матеріалів з наперед заданими фізико-механічними властивостями. Отримані експериментальні дані досліджень впливу концентрації ВПС та природи наповнювачів на формування внутрішніх напружень можуть бути використані при прогнозуванні напруженого стану в композиційних полімерних матеріалах на основі складових різної хімічної природи.

Апробація роботи. Основні наукові положення дисертаційної роботи доповідались (опубліковані в матеріалах) на 1 Всесоюзній конференції "Смеси полимеров" (Іваново, 86), 3 Всесоюзній конференції з хімії і фізико-хімії олігомерів (Одеса, 86), науково-технічній конференції з механохімії міжфазних явищ в композиційних матеріалах (Львів, 87), 3 нараді "Поверхностные явления в полимерных системах, пленки, покрытия, клеи" (Одеса, 88), Всесоюзній конференції (Миколаїв, 88).

Публікації Основний зміст дисертаційної роботи викладений у 15 публікаціях (10 статтях та 5 тезах доповідей).

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 3-х глав, висновків, списку цитованої літератури. Робота викладена на 135 сторінках машинописного тексту і містить 8 таблиць, 31 рисунок, 106 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів.

Особистий внесок дисертанта полягає в творчій та безпосередній участі у проведенні експериментальних досліджень; аналізі та оформленні результатів у вигляді публікацій, доповідей; самостійному узагальненні окремих етапів досліджень та формулюванні основних висновків дисертаційної роботи в цілому.

Методологія, методи досліджень. Для досягнення мети дисертаційної роботи автором використані сучасні методи досліджень формування ВПС і складу граничних шарів (ІЧ-спектроскопії, метод БППВВ), в'язкопружних та діелектричних властивостей наповнених ВПС (механічної та діелектричної спектроскопії), термодинаміки взаємодій в ВПС (вагів Мак-Бена). Для вивчення формування внутрішніх напружень була розроблена тензодилатометрична установка. Об'єктами досліджень були ненаповнені одночасні ВПС на основі поліуретану та поліефіракрилату та наповнені ВПС тих же концентрацій. Як наповнювачі використовували аеросил, оксид алюмінію та попередньо подрібнений дрібнодисперсний поліефіракрилат. У всіх випадках вводили 3 об'ємних % наповнювача.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено наукову новизну, висвітлено сучасний стан та перспективи розвитку проблем, пов'язаних з вивченням наповнених взаємопроникних полімерних сіток.

В першій главі робиться аналіз теоретичних та експериментальних літературних даних з питань кінетики формування ВПС і впливу наповнювачів на їх властивості. Розглянуто взаємозв'язок між формуванням ВПС і мікрофазовим розшаруванням.

В другій главі описані синтез та способи виготовлення зразків ВПС та наповнених ВПС, що були обрані для досліджень, методи, використані для дослідження їх формування та деяких фізико-механічних властивостей.

В третій главі представлені дані експериментальних досліджень впливу наповнювачів різної хімічної природи на формування, структуру, мікрофазове розшарування, сумісність компонентів, утворення та ріст внутрішніх напружень і інші властивості наповнених ВПС.

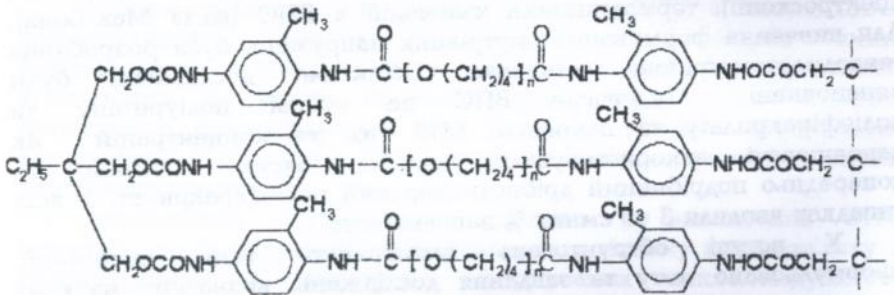
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вивчення формування ненаповнених ВПС

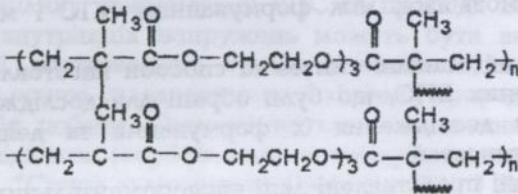
Для встановлення впливу зміни швидкості твердіння однієї із складових композиції на формування ВПС, методом БППВВ були

проведені дослідження кінетики формування сітчастого ПУ і ПЕА в залежності від швидкості твердіння ПЕА. Швидкість твердіння ПЕА змінювали, вводячи 0,01 (зразки серії 1), 0,5 (зразки серії 2) і 3 ваг.% (зразки серії 3) ініціатора - динітрила азоізомаляної кислоти (ДАК) (рис. 1).

Для синтезу ПУ використовували аддукт триметилпропану з толуїлендіізоціанатом (70% розчин в етилацетаті) та поліокситетраметиленгліколь М.М. 1000 (поліфурит 1000). Їх співвідношення завжди було постійним: 2:1 (г-екв.).



Полефіракрилатну сітку отримували радикальною полімерізацією олігоефіракрилату три (оксиетилен)- α , ω -диметакрилату (ТГМ-3).



Судячи з нахилу кінетичних кривих, особливо на початкових стадіях реакції, швидкість зшивання ПУ залежить як від концентрації олігоефіракрилату (ОЕА), так і від швидкості його твердіння. В свою чергу швидкість формування ПЕА-ої сітки визначається не тільки кількістю ініціатора, але і складом ПУ. Крім того, при одній і тій же концентрації в ВПС, ПУ може як прискорювати, так і уповільнювати утворення просторової структури ПЕА в залежності від швидкості твердіння останнього. Цей факт означає, що значну роль при цьому грає співвідношення швидкостей твердіння двох сіток.

Встановлено, що зміна швидкостей формування складових сіток з концентрацією компонентів веде до складної зміни міжмолекулярних взаємодій між ними і мікрофазового розшарування в ВПС, що досліджувались, а разом з тим до аномалій фізико-механічних властивостей.

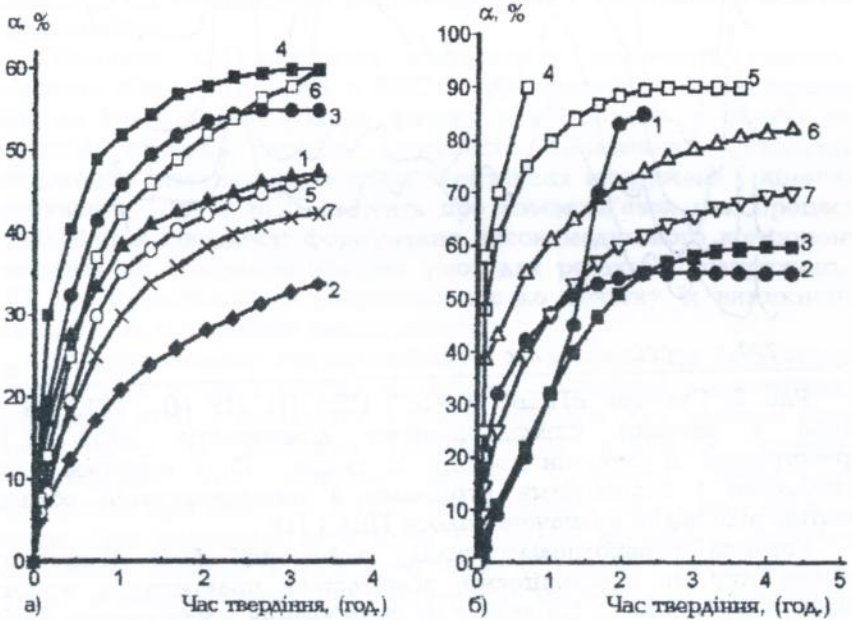


Рис. 1: Кінетичні криві твердіння а) чистого ПУ (1) і ПУ в складі ВПС з 0,3 (5), 0,5 (2), 2 (3,6,7) і 20 (4) ваг.% ПЕА. Криві 2-4 належать до зразків серії 1; 5,6 - до зразків серії 2; 7 - до зразків серії 3. б) чистого ПЕА (1,4) і ПЕА в складі ВПС з 10 (5), 30 (2,6) і 50 (3,7) ваг. % ПУ. Криві 1-3 відносяться до зразків 1 серії, криві (4-7) - до зразків серії 2.

Вплив твердої поверхні на склад граничних шарів в ВПС

Методом БППВВ було проведено дослідження граничних шарів в ВПС на основі ПУ і ПЕА, що формуються на границі розподілу композиції зі склом і повітрям (рис. 2).

Встановлено, що в ВПС, яку ми досліджували, біля поверхні скла і біля границі розподілу з повітрям формуються різко відмінні по складу шари. Шар, що сформований на склі, збагачений ОЕА, а біля границі розподілу з повітрям формується композиція з переважаючою по відношенню до об'єму концентрацією ПУ.

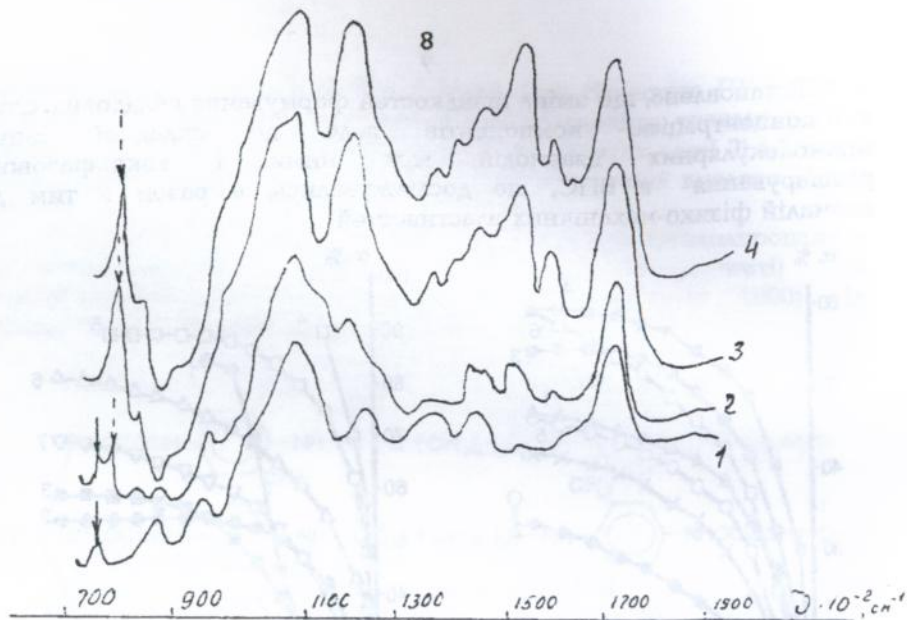


Рис. 2. Спектри БППВВ ($\theta = 55^\circ$) ПЕА (1), ПУ (4), ВПС на їх основі з ваговим співвідношенням компонентів 50:50 (2,3), зареєстровані зі сторони границі зі склом (2) і повітрям (3). Суцільними і штриховими стрілками в низькочастотній області спектрів відповідно позначені полоси ПЕА і ПУ.

Картина перерозподілу складу композиції біля міжфазних границь, яку ми спостерігаємо, зберігається практично у всьому діапазоні складів ВПС. Це вказує на формування в наповнених ВПС, біля поверхні наповнювача граничних шарів зі складом композиції, що значно відрізняється від об'єму.

Вплив наповнювачів різної хімічної природи на формування ВПС.

Формування складових ВПС під впливом твердої поверхні наповнювачів різної хімічної природи було досліджене методом БППВВ.

Встановлено, що наповнювач, введений в систему, в залежності від природи поверхні, впливає на формування як індивідуальних компонентів, так і компонентів в складі ВПС, або прискорюючи, або уповільнюючи кінетику реакції. Причиною такої поведінки, з нашої точки зору, є як процеси, що виникають при взаємодії олігомерів з поверхнею дисперсних наповнювачів, їх перерозподіл в об'ємі суміші, що веде до створення граничних шарів, так і вплив поверхні наповнювача на процеси мікрофазового розшарування.

Вивчення утворення внутрішніх напружень в процесі формування наповнених ВПС

За допомогою тензодилатометричної установки було вивчено утворення і наростання внутрішніх напружень в ВПС, як в залежності від концентрації компонентів, так і від природи поверхні наповнювача.

Показано, що внутрішні напруження виникають раніше і досягають більших значень в ВПС з переважаючою концентрацією ПЕА, де він є безперервною фазою, а композиція в цілому має достатньо високий модуль пружності. Порівняння результатів дослідження кінетики наростання внутрішніх напружень і кінетики формування ПЕА в ВПС свідчить про взаємозв'язок цих процесів. Уповільнення швидкості формування високомодульного компоненту приводить до створення кращих умов для релаксації напружень в ВПС, що формується. В результаті час до початку їх виникнення збільшується, а значення зменшуються.

Встановлено, що всі наповнювачі, незалежно від їх природи, прискорюють появу і значно збільшують внутрішні напруження в наповнених ВПС, у порівнянні з ненаповненими. Але, початок появи напружень і їх величина визначаються природою поверхні наповнювачів. Так швидше всього внутрішні напруження появляються при введенні в ВПС подрібненого ПЕА - вже через 30 хвилин. При наповненні аеросилом і оксидом алюмінію внутрішні напруження виникають відповідно через 45 хвилин і 1 годину. В той же час в ненаповнених ВПС внутрішні напруження появляються тільки через 1,5 години.

Дослідженнями встановлено, що при введенні в ВПС наповнювачів різної хімічної природи змінюється кінетика формування і модуль пружності компонентів системи, перерозподіл їх концентрації в об'ємі, що в свою чергу впливає на релаксаційні процеси і, як наслідок, на формування і релаксацію внутрішніх напружень в композиції.

Термодинамічні дослідження взаємодії в наповнених ВПС

Методом сорбції парів розчинників були проведені термодинамічні дослідження взаємодій, як в ненаповнених, так і в наповнених ВПС.

На основі концентраційної залежності середньої вільної енергії змішування розчинника з індивідуальними сітками і їх сумішами розрахована зміна вільної енергії змішування компонентів ВПС (рис. 3). Показано, що у всьому діапазоні складів знак Δg_x позитивний, що

свідчить про термодинамічну несумісність компонентів ВПС, що досліджувалась.

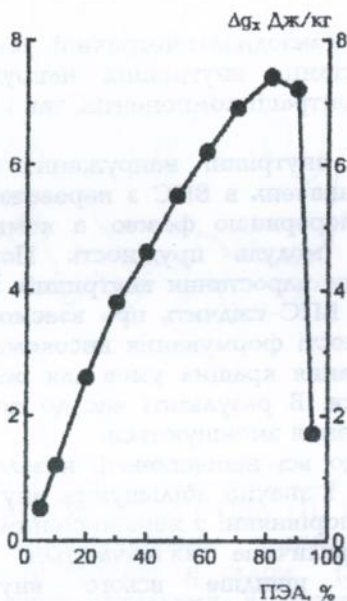


Рис. 3. Концентраційна залежність вільної енергії змішування ПУ і ПЕА при утворенні ВПС.

Розраховано зміни вільної енергії взаємодії (ΔG_{n-h}^*) полімеру з наповнювачами (таблиця 1).

Таблиця 1.

Зміна вільної енергії взаємодії поліуретану, поліефіракрилату і ВПС на їх основі з наповнювачами

Полімерні компоненти наповнених систем	Зміна вільної енергії взаємодії ΔG_{n-h}^* , Дж/г полімеру		
	Аеросил	Оксид алюмінію	Дисперсний, попередньо затверджений поліефіракрилат
ПУ	-2,23	-1,17	+1,42
ПЕА	-0,38	+0,98	+0,31
ВПС ПУ/ПЕА 90/10	-0,92	-4,73	+6,35

Встановлено, що із трьох використаних наповнювачів найбільшу термодинамічну спорідненість до ПУ має аеросил, за ним

йде оксид алюмінію. Між ПУ і подрібненим ПЕА термодинамічна спорідненість відсутня. По відношенню до другої сітки - ПЕА термодинамічну спорідненість має лише аеросил. В той же час вільна енергія взаємодії аеросилу і оксиду алюмінію з ВПС від'ємна. Це свідчить про термодинамічну стійкість і стабільність наповнених цими наповнювачами систем, на відміну від наповнених подрібненим ПЕА, вільна енергія взаємодії якого з композицією позитивна.

На основі аналізу експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків було показано, що при формуванні наповнених багатокомпонентних систем термодинамічно стійку по відношенню до наповнювача композицію можна отримати, якщо наповнювач має термодинамічну спорідненість або до обох компонентів, або до одного з них.

В'язкопружна поведінка наповнених ВПС

Методом динамічної механічної спектроскопії отримані значення тангенса кута механічних втрат ($\text{tg } \delta$) для серії ненаповнених і наповнених ВПС.

Показано, що криві для ВПС з концентрацією ПЕА, рівною 10-50 ваг. % мають два максимуми, кожний із яких знаходиться в області температур, що близькі до температур максимальних втрат індивідуальних компонентів. Ця обставина є ознакою того, що кожна із складових сіток може проявляти властивості безперервного середовища і вказує на несумісність компонентів в системі. В областях незначних добавок ПЕА ми не спостерігаємо піку останнього.

По формулі Будянські (1), що розрахована на присутність в композиції безперервних фаз компонентів, проведені теоретичні розрахунки модулів зсуву ВПС різних концентрацій у всьому діапазоні складів.

$$\frac{V_1}{1 + \varepsilon(G_1 / G - 1)} + \frac{V_2}{1 + \varepsilon(G_2 / G - 1)} = 1 \quad (1)$$

де

$$\varepsilon = \frac{2(4 - 5v_p)}{15(1 - v_p)}$$

Отримані результати (таблиця 2) свідчать про те, що в області концентрацій ПЕА, рівних 10-50 ваг.% значення модулів зсуву близькі до експериментальних і значить в цих ВПС обидві фази

безперервні. В той же час в областях з концентраціями ПЕА, рівними 5 і 70 ваг. % - розраховані і експериментальні значення модулів мають значні відмінності, що свідчить про присутність в областях цих концентрацій однієї безперервної фази з дискретними вclusionsми другої.

Таблиця 2.
Експериментальні і теоретичні значення модулів для ВПС на основі ПУ і ПЕА

Поліефіракрилат-ПУ, %	ϵ	G, МПа	
		розраховано	знайдено
5 : 95	0,404	395	348
10 : 90	0,408	427	409
30 : 70	0,422	575	576
70 : 30	0,446	994	662

Встановлено, що при наповненні вихідних компонентів ВПС, наповнювачі в залежності від природи, по різному впливають на характер кривих тангенса кута механічних втрат. Так, при введенні аеросилу і подрібненого ПЕА в ПУ температура склування підвищується. В той же час введення оксиду алюмінію не приводить до зміни положення максимуму втрат ПУ. В ПЕА аеросил і оксид алюмінію зміщують пік склування в сторону більш низьких температур. При цьому вплив оксиду алюмінію мінімальний.

Для вивчення впливу наповнювачів на в'язкопружні властивості і сумісність компонентів ВПС була вибрана система з концентрацією ПЕА, рівною 10 ваг.%, котра характеризується мінімальними значеннями вільної енергії Гіббса (рис. 3), але разом з тим проявляє два чіткі максимуми на залежності тангенса кута механічних втрат від температури.

Дослідженнями встановлено, що введення наповнювачів в ВПС значно змінює в'язкопружну поведінку системи (рис. 4). Особливо треба відмітити, що при введенні різних за природою наповнювачів спостерігається єдиний максимум $\tan \delta$, хоча значно розширений (криві 2-4). Цей ефект свідчить про значні структурні зміни в ВПС під впливом твердої поверхні, що приводять до розширення області склування і обумовлене дією наповнювачів, як компатибілізаторів. При цьому значно змінюються значення ступеню сегрегації компонентів в системах (таблиця 3).

Встановлено, що при загальній тенденції збільшення сумісності компонентів ВПС під впливом наповнювачів, природа їх поверхні має велике значення для ступеня сегрегації компонентів.

Зміна модулів, температур склування і ступеню сегрегації компонентів при введенні наповнювачів в ВПС

Склад зразка	E(МПа) при T, К		T _c , К	α
	293	413		
ВПС концентрації ПУ/ПЕА ваг.%, рівних (90/10)	457	21	343 448	0,83
Наповнена ВПС, що вміщує 3% аеросилу	891	28	377	0,55
Наповнена ВПС, що вміщує 3% подрібненого, дрібнодисперсного поліефіракрилату	631	23	369	0,69
Наповнена ВПС, що вміщує 3% оксиду алюмінію	794	22	381	0,46
Поліуретан	363	11	339	-
Поліефіракрилат	1514	372	443	-

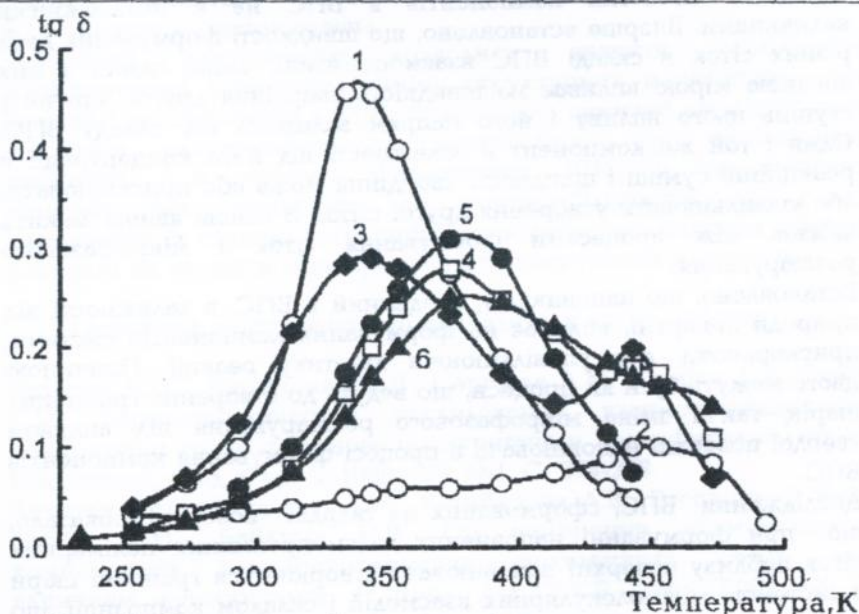


Рис. 4. Температурні залежності тангенса кута механічних втрат для ВПС з вмістом ПЕА, рівним 10 ваг.% (3); наповнених ВПС з тим же співвідношенням сіток, з 3 об.% оксиду алюмінію (5), аеросилу (6), подрібненого ПЕА (4); для складових ВПС - ПУ (1) і ПЕА (2).

Діелектрична релаксація в наповнених ВПС.

Методом діелектричної релаксації проведені дослідження наповнених ВПС. Встановлено, що в області дипольно-групових втрат, де на кривій залежності тангенса кута діелектричних втрат від температури для ВПС проявляються два максимуми, що характерні для індивідуальних компонентів, при введенні наповнювачів спостерігається їх деяке зближення. Ці результати добре співставляються з отриманими раніше методом динамічної механічної спектроскопії і вказують на вплив твердої поверхні наповнювачів на мікрофазове розшарування в наповнених ВПС.

Основні висновки

1. Синтезовано ряд одночасних ВПС на основі ПУ і ПЕА. З аналізу наведених кінетичних кривих зроблено висновок, що швидкості зшивання сітчастих компонентів в ВПС не є незалежними величинами. Вперше встановлено, що швидкості формування двох різних сіток в складі ВПС взаємопов'язані: зміна однієї з них значною мірою впливає на швидкість твердіння другої, причому ступінь цього впливу і його напрям залежить від складу ВПС. Один і той же компонент в залежності від його концентрації в реакційній суміші і швидкості твердіння може або прискорювати, або уповільнювати утворення другої сітки. В основі явища лежить зв'язок між процесами формування сіток і мікрофазового розшарування.
2. Встановлено, що наповнювач, введений в ВПС, в залежності від природи поверхні, впливає на формування компонентів системи, прискорюючи, або уповільнюючи кінетику реакції. Причиною цього можуть бути як процеси, що ведуть до створення граничних шарів, так і зміна мікрофазового розшарування під впливом твердої поверхні наповнювача в процесі формування компонентів ВПС.
3. Дослідження ВПС, сформованих на твердій поверхні, показало, що при формуванні наповнених взаємопроникних полімерних сіток поблизу поверхні наповнювача створюються граничні шари з системою міжмолекулярних взаємодій і складом композиції, що значно відрізняється від об'єму. Збагачення граничного шару тим чи іншим компонентом суміші залежить від вільної поверхневої енергії компонентів системи і наповнювача.
4. Вперше було вивчено вплив наповнювачів різної хімічної природи на формування внутрішніх напружень в ВПС. Показано, що цей процес знаходиться в тісному взаємозв'язку з концентрацією і кінетикою формування ПЕА, що є високомодульним

компонентом. При введенні в ВПС наповнювачів проходить зміна релаксаційних процесів і, як наслідок, умов формування внутрішніх напружень. Виявлено, що всі наповнювачі прискорюють появлення і підвищують значення внутрішніх напружень в ВПС з переважаючою концентрацією ПЕА. Встановлено, що використання композицій типу ВПС є одним із перспективних шляхів регулювання процесів формування і релаксації внутрішніх напружень.

5. Термодинамічні дослідження взаємодій в наповнених ВПС дозволили встановити, що при формуванні наповнених багатокомпонентних систем термодинамічно стійку по відношенню до наповнювача композицію можна отримати, якщо цей наповнювач має термодинамічну спорідненість до обох компонентів, або до одного з них. Коли ж наповнювач має позитивну вільну енергію взаємодії зі всіма полімерними компонентами, то в результаті формується наповнена багатокомпонентна система, термодинамічно нестійка по відношенню до наповнювача.
6. Проведені дослідження дозволили виявити особливості в'язкопружної поведінки і зміну структурних параметрів при введенні наповнювачів в ВПС. Вперше для сумішей двох сітчастих полімерів експериментально встановлено, що наповнювач, введений в процесі формування ВПС з несумісними компонентами, приводить до компатибілізуючої дії і до зменшення їх ступені сегрегації, що обумовлено впливом твердої поверхні на процеси мікрофазового розшарування в системі.

Основний зміст дисертації викладено в таких роботах:

1. Липатов Ю.С., Карабанова Л.В., Сергеева Л.М., Горбач Л.А., Скиба С.И. Термодинамическое исследование взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана и полиэфиракрилата // Высокомолекулярное соединение. Сер. Б.-1986.- 28, №4. С. 274-278.
2. 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.-1986.- Т.291, №3. С. 635-638.
3. Липатов Ю.С., Семенович Г.М., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Скиба С.И. Влияние твердой поверхности на состав граничных слоев во взаимопроникающих полимерных сетках // Высокомолекулярное соединение, Сер.Б.- 1987.- 29, №7. С.530-533.
4. 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 ВПС на основе полиуретана и полиэфиракрилата // Высоком. соед., Сер.А.- 1988.- 30, №3. С.649-655.
5. Семенович Г.М., Липатов Ю.С., Скиба С.И., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В. Особенности кинетики реакций образования взаимопроникающих полимерных сеток, связанные с микрофазовым разделением // Докл. АН СССР.-1988.- Т.301,№2. С. 384-388.
 6. Карабанова Л.В., Горбач Л.А., Скиба С.И. Термодинамическое исследование в наполненных взаимопроникающих полимерных сетках // Композиц. полим. мат.- 1991.- В. 49.- С.35-39.
 7. Скиба С.И., Карабанова Л.В., Сергеева Л.М. Изучение усадочных внутренних напряжений в процессе формирования одновременных ВПС на основе полиуретана и полиэфиракрилата // Композиц. полим. мат., 1992.- В. 53.- С.44-47.
 8. Lipatov Yu.S., Semenovitch G.M., Skiba S.I., Karabanova L.V., Sergeeva L.M. The kinetik peculiarities of interpenetrating polymer network formation Polymer // Polymer.-1992.- V33.- №2.- P.361-364.
 9. Липатов С.Ю., Скиба С. И., Сергеева Л.М. Диэлектрическая релаксация в наполненных взаимопроникающих полимерных сетках на основе полиуретана и полиуретанакрилата // Композиц. полим. мат., 1993.- В. 55.- С.38-41.
 10. Sergeeva L.M., Skiba S.I., Karabanova L.V. Filler Effect on Formation and Properties of Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polyesteracrylate // Polymer International, 1996.- V.39.- №4.- P. 317-325.
 11. 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 // Тезисы докладов 1 Всесоюзной конференции "Смеси полимеров" Иваново-1986.- С.124-125.
 12. Карабанова Л.В., Сергеева Л.М., Горбач Л.А. Скиба С.И. Влияние совместного отверждения на эффективную плотность шивки и термодинамические параметры при формировании взаимопроникающих полимерных сеток // Тезисы докладов 3 Всесоюзной конференции по химии и физико-химии олигомеров Одесса 1986.- С.58.
 13. Карабанова Л.В., Сергеева Л.М., Скиба С.И., Росовицкий В.Ф. Влияние природы поверхности наполнителей на совместимость компонентов в ВПС // Тезисы докладов на научно-технической конференции по механохимии межфазных явлений в композиционных материалах.- Львов 1987.- С. 78.
 14. Карабанова Л.В., Сергеева Л.М., Скиба С.И. Об изменении термодинамического состояния и физикомеханических свойств

- взаимопроникающих полимерных сеток под влиянием наполнителей // Тезисы 3 совещания "Поверхностные явления в полимерных системах, пленки, покрытия, клеи" Одесса 1988.- 48.
15. Карабанова Л.В., Скиба С.И., Сергеева Л.М., Росовицкий В.Ф. Влияние наполнителей на физико-механические свойства и термодинамическое состояние взаимопроникающих полимерных сеток // Тезисы докладов Всесоюзной конференции.- Николаев 1988.- С.83.

АННОТАЦИЯ

Скиба С.И. Формирование и свойства наполненных ВПС на основе полиуретана и полиэфиракрилата. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.07 - физическая химия полимеров. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев 1996.

Защищаются 15 научных работ.

Были исследованы процессы формирования и физико-механические свойства наполненных ВПС. Было обнаружено, что введение наполнителей в ВПС в процессе их формирования сильно влияет на реакцию сшивания и микрофазовое разделение гомополимеров. Было показано, что степень сегрегации наполненных ВПС отличается от степени сегрегации в ненаполненных. Обнаружено, что процесс фазового разделения воздействует на свойства исследованных многокомпонентных систем.

SUMMARY

Skiba S.I. The Formation and Properties of the Filled IPN based on the Polyurethane and Polyarylate. Thesis for the Candidate of Chemical Sciences Degree, Speciality 02.00.07 - physical chemistry of the polymers. Institute of the Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukrain, Kyiv, 1996.

The formation processes of filled IPNs and their some physico-mechanical properties have been investigated. Introduction of the filler into the IPN during formation have been obtained to effect greatly on the crosslinking reaction and on the microphase segregation of homopolymers. It have been shown that a degree of phase segregation in filled IPNs differs from that in unfilled ones. The process of phase segregation have been observed to affect the properties of multicomponent systems studied.

Ключові слова: Взаємопроникні полімерні сітки, наповнювач, мікрофазове розшарування, формування, внутрішні напруження, в'язкопружні властивості, сумісність, термодинаміка.

Подписано к печати 2.09.96г. Формат 60x84/16.
Объем: 1,9 усл.-печ.л., 1,9 уч.-изд.л.
Тираж 100. Заказ 41.

Отдел оперативной полиграфии ООО "МФА"

438206

AB 35.505

AB 35.505