

3. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Хроматография полимеров, «Химия», 1978, стр. 342.
  4. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Т. С. Дмитриева, Р. А. Шляхтер, Каучук и резина, 1975, № 9, 50.
  5. Б. А. Долгоплоск, Б. А. Ерусалимский, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 469.
  6. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Б. Белов, Высокомолек. соед., Б13, 711, 1971.
  7. В. И. Валуев, Т. С. Дмитриева, Н. Н. Тризна, Р. А. Шляхтер, Высокомолек. соед., Б19, 172, 1977.
  8. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер. Высокомолек. соед., А19, 2637, 1977.
  9. Е. Н. Баранцевич, В. П. Карташов, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Докл. АН СССР, 225, 101, 1975.
  10. О. С. Фалькова, Р. А. Шляхтер, В. И. Валуев, Х. М. Аванесова, М. Д. Королькова, Ю. Л. Спирин, Высокомолек. соед., А16, 2230, 1974.
- 

УДК 541.64:539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТА

*Бабич В.Ф., Сергеева Л.М., Коржунк Н.И.,  
Карабинова Л.В., Липатов Ю.С.*

Анализ экспериментальных данных по вязкоупрому поведению взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) свидетельствует о том, что эти системы являются двухфазными и несовместимыми [1, 2]. Это подтверждается экспериментальными данными, полученными другими методами. Для описания вязкоупругого поведения подобного рода систем некоторые исследователи применяли механические модели типа Такаянаги, полагая, что один полимер является матрицей, а другой диспергирован в ней [2]. Такие модели удовлетворительно описывают характер изменения свойств ВПС. В работе [3] сделана попытка применить модель Такаянаги для системы на основе полиуретана (ПУ) и полиуретанакрилата (ПУА). Было установлено, что для исследованной ВПС эта модель применима в области больших концентраций ПУА. Для описания вязкоупругого поведения ВПС на основе ПУ и ПММА Будянский успешно применил более сложное уравнение [4].

Следует отметить, что в упомянутых выше работах исследование вязкоупругих характеристик проводили для составов ВПС, в которых содержание одного из компонентов было не менее 15–20%. В то же время известно, что именно в области небольших концентраций одного из компонентов (1–5%) в смесях полимеров и в ВПС наблюдаются аномалии в зависимости свойств от состава [5, 6].

Целью данной работы является изучение влияния состава и особенно влияния небольших содержаний одного из компонентов на температурные зависимости вязкоупругих свойств ВПС на основе ПУ и ПУА. Получение ВПС описано в работе [7].

Исследования комплексного модуля сдвига  $G^*$  и угла сдвига фаз  $\delta$  между силой и деформацией производили на установке, описанной ранее [8]. Образцы деформировали в условиях симметричного цикла с амплитудой относительной деформации 0,01 на частоте 0,1 гц.

Характерные кривые температурных зависимостей действительной части комплексного модуля  $G'$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  при разных концентрациях компонентов приведены на рис. 1. Как видно из приведенного рисунка, на кривых температурной зависимости  $\tan \delta$  в области малых концентраций каждого компонента имеется только один максимум потерь, характеризуемый температурой  $T_{m_i}$ , отвечающей температуре  $T_m$  компонента, находящегося в избытке. При концентрациях

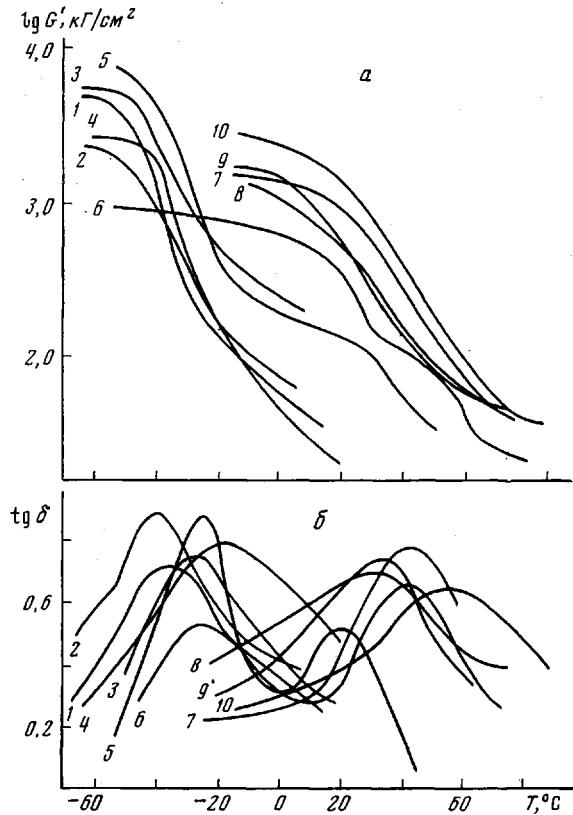


Рис. 1. Температурная зависимость действительной части комплексного модуля сдвига (а) и тангенса угла механических потерь (б) для ПУ (1), ПУА (10), ВПС с содержанием ПУА: 2 (2), 5 (3), 10 (4), 25 (5), 75 (6), 90 (7), 95 (8), 98% (9)

второго компонента более 25% появляется второй максимум  $T_{m_2}$ , отвечающий температуре второго компонента. Зависимость  $\lg G' = f(T)$  при этом также изменяет характер, становится более сложной. При интерпретации полученных результатов следует учитывать то, что компоненты, составляющие систему, термодинамически несовместимы [9, 10]. Отверждение ПУА происходит гораздо быстрее (5 час.), чем ПУ (48 час.) [11]. Таким образом, полиуретановая сетка формируется в присутствии отверженного ПУА, играющего роль наполнителя, согласно работе [12], в такой сетке возможно появление дефектов за счет уменьшения количества химических узлов и появления «свободных» концов. Иными словами, наполнитель может оказывать влияние на структуру сетки-матрицы, но в то же время возможно, что сам наполнитель (ПУА) также претерпевает изменения. Это можно допустить из анализа вида температурной зависимости  $\tan \delta$ : два максимума  $\tan \delta$ , появляющиеся, как отмечалось выше, при 25%-ном содержании любого из компонентов, не соответствуют  $T_m$  индивидуальных сеток, а сдвинуты навстречу друг другу, т. е. ПУ ста-

новится жестче, а ПУА размягчается. Аналогичное явление наблюдалось для полимерных композиций, наполненных полимерным наполнителем [13], и было объяснено взаимным влиянием компонентов на свойства друг друга и образованием переходной области в такого рода системах. Для ВПС на основе ПУ и ПС также наблюдали подобное явление [14].

Представлялось интересным проанализировать данные рис. 1 с точки зрения простых механических моделей типа Такаянаги. При этом мы ограничились двумя предельными случаями: 1) компоненты сеток деформируются только последовательно; 2) компоненты деформируются только параллельно. Вычисления для этих случаев были выполнены по формулам из работы [3]. Очевидно, что эти случаи заведомо идеализированы, однако сопоставление результатов вычислений с экспериментальными данными могут дать некоторую информацию о характере распределения компонентов в реальном композиционном материале, поскольку закономерности концентрационных зависимостей термомеханических характеристик смесей для этих двух типов моделей существенно различны. Несоответствие вязкоупругому поведению реальной системы и модельных систем может быть интерпретировано как следствие различий их структуры.

На рис. 2 приведены результаты теоретических и экспериментальных зависимостей температуры максимальных механических потерь  $T_m$  ВПС от концентрации одного из компонентов (ПУА). При малых концентрациях ПУА на экспериментальных и вычисленных кривых  $\text{tg } \delta = f(T)$  имеется лишь низкотемпературный максимум,  $T_m$  которого близка к  $T_m$  ПУ. Повышение  $\varphi_{\text{ПУА}}$  приводит к возникновению второго максимума. Концентрация, при которой второй максимум становится заметным, различна для разных моделей. Характер теоретических зависимостей  $T_m = f(\varphi_{\text{ПУА}})$  также обусловлен типом модели. При достаточно высоких  $\varphi_{\text{ПУА}}$  и на теоретических и на экспериментальных кривых  $\text{tg } \delta = f(T)$  остается лишь один максимум,  $T_m$  которого близка к  $T_m$  ПУА. Кривые 1, 4 (рис. 2) соответствуют случаю последовательной деформации участков ПУ- и ПУА-сеток. Как видно из хода кривой 4, температура максимальных механических потерь в этом случае несколько повышается с увеличением концентрации ПУА и после концентрации ПУА > 0,75 появляется второй максимум потерь (кривая 1). Характерно, что  $T_m$  этого максимума заметно выше, чем  $T_m$  чистого ПУА и в области малых концентраций ПУ. При последовательной деформации должно происходить уменьшение  $T_m$  смеси до значений  $T_m$  чистого ПУА. Сопоставление с экспериментальными результатами (кривые 3, 5) показывает, что в области малых концентраций ПУА характер экспериментальной кривой  $T_m = f(\varphi)$  ближе к виду кривой 4. Это может быть интерпретировано как следствие такого распределения компонентов, которое обеспечивает преимущественно последовательную их деформацию. Такой случай, например, может реализоваться, если ПУА образует не очень концентрированную дисперсию в ПУ-матрице. В области же средних и больших концентраций ПУА (0,25–0,90 вес. долей) вид экспериментальной зависимости  $T_m = f(\varphi)$  гораздо больше напоминает вид кривых 2, соответствующих модели с параллельной деформацией компонентов. В области малых концентраций ПУ на экспериментальной кривой 3 замечен резкий спад, который характерен для последовательной деформации компонентов (кривая 1). Таким образом, можно полагать, что в области концентраций ПУА

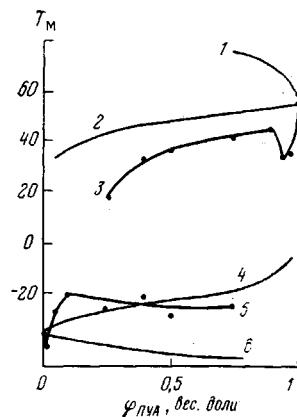


Рис. 2. Теоретические (1, 2, 4, 6) и экспериментальные (3, 5) концентрационные зависимости температуры максимальных механических потерь

от 0,9 до 1 вес. доли включения ПУ расположены так, что деформируютя последовательно с ПУА-компонентом. Такая структура может реализоваться, например, в том случае, когда частицы ПУ расположены в матрице ПУА на расстояниях, значительно превышающих их собственные размеры. Обращает на себя внимание то, что экспериментальная кривая 3 расположена заметно ниже, чем обе теоретические кривые 1 и 2. Если бы сетка ПУА не изменяла своей структуры и свойств под влиянием второго компонента, то экспериментальная кривая 3 должна была бы располагаться в области температур, ограниченной кривыми 1 и 2, поскольку этого не наблюдается и кривая 3 лежит ниже кривой 2, можно сделать вывод о существенном уменьшении  $T_m$  ПУА-сетки, образованной в присутствии жидких компонентов формирующейся сетки ПУ.

Таким образом, интерпретация результатов исследования вязкоупругого поведения ВПС с помощью простых моделей дает основание сделать вывод о влиянии компонентов на структуру и свойства друг друга. Особенно заметно это проявляется в области малых концентраций одного из компонентов. Так, в области малых концентраций ПУА повышение  $T_m$  с ростом концентрации ПУА происходит во много раз быстрее, чем это следует из модели. Как показывают результаты рентгеноструктурного исследования этих же объектов [7], в области концентраций 0,02–0,10 ПУА вес. долей наблюдается существенное увеличение удельной поверхности границы раздела фаз. Толщина переходной области при этом – 30–40 Å, средний размер гетерогенностей – 100–300 Å. Таким образом, доля переходной области может быть достаточно велика, чтобы оказывать заметный вклад в деформационный процесс образцов ВПС. С этой точки зрения различия экспериментальных и рассчитанных кривых можно приписать тому, что  $T_m$  переходной области выше, чем  $T_m$  ПУ, но ниже, чем  $T_m$  ПУА.

Другим интересным моментом в концентрационной зависимости  $T_m$  является наличие экстремума на кривой 3 в области малых концентраций ПУ. В области концентраций 0,25–0,90 кривая 3 по характеру напоминает кривую 2, т. е. свидетельствует о наличии параллельно деформирующихся областей ПУ и ПУА. В области же концентраций ПУА 0,90–0,98 наблюдается заметное уменьшение  $T_m$ , характерное для последовательной деформации сеток (кривая 1). Изменение характера деформационного процесса свидетельствует об изменении структуры ВПС по мере изменения соотношения компонентов в ней. Действительно, данные рентгеноструктурного анализа подтверждают это: в области малых концентраций ПУ заметно уменьшается величина удельной поверхности раздела фаз при одновременном уменьшении интегральной протяженности областей гетерогенности [7].

Таким образом, результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей вязкоупругих свойств ВПС на основе ПУ и ПУА позволили выявить некоторые аномалии при малых концентрациях компонентов. Анализ полученных результатов с точки зрения простых моделей и сопоставление с данными рентгеноструктурного анализа дают основание считать, что эти аномалии связаны с наличием переходной области, свойства которой отличаются от свойств исходных компонентов; с изменением структуры и свойств компонентов под влиянием друг друга, а также с характером распределения компонентов.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
25 X 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sperling, D. W. Friedman, J. Polymer Sci., 7, A-2, 425, 1969.
2. D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, J. Elastoplast., 3, 2, 1971.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Взаимопроникающие полимерные сетки, «Наукова думка», 1979, стр. 51.
4. B. Budiansky, J. Mech. Phys. Solid, 13, 223, 1965.
5. Ю. С. Липатов, В. Ф. Розовицкий, Е. В. Лебедев, Г. П. Святченко, В. Ф. Бабич. Докл. АН УССР, 1976, серия Б, № 8, 713.
6. Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, Л. В. Карабанова, Н. И. Коржук, Л. М. Сергеева, Докл. АН УССР, 1976, серия Б, № 1, 39.
7. В. В. Шилов, Л. В. Карабанова, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., A20, 643, 1978.
8. Ю. С. Липатов, В. Ф. Розовицкий, В. Ф. Бабич, В кн. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 106.
9. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, Т. Д. Игнатова, Докл. АН СССР, 220, 637, 1975.
10. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, А. Е. Нестеров, Т. Д. Игнатова, Высокомолек. соед., A18, 1025, 1976.
11. В. В. Магдинец, В кн. Успехи химии полиуретанов, «Наукова думка», 1972, стр. 67.
12. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 39.
13. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Докл. АН СССР, 205, 635, 1972.
14. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, Polymer Engng and Sci., 15, 340, 1975.

УДК 541.64:539.3

## ОРИЕНТАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ДИАНГИДРИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Горяйнов Г. И., Евсеев А. К., Жукова Т. И.,  
Кольцов А. И., Горжавин Л. Н., Панов Ю. Н.,  
Флоринский Ф. С.

В отличие от работы [1], где рассмотрены ориентация и механические свойства волокон из полиимидов с неизменным диангидридным и варьируемым диаминным фрагментами, в настоящей работе излагаются результаты исследования волокон из полиимидов с различными диангидридными фрагментами (таблица). Цель работы — установление связи химического строения макромолекул с ориентационными и механическими характеристиками полиимидных материалов, обладающих ценными эксплуатационными свойствами.

Ориентацию изучали двумя методами — ПМР и акустическим. Оценку средней степени ориентации методом ПМР проводили по схеме, изложенной в работе [2]. Оценку молекулярной ориентации полимера по данным скорости распространения продольных ультразвуковых колебаний проводили согласно формуле Мозли [3]

$$f_a = 1 - \frac{c_H^2}{c^2},$$
 где  $f_a$  — фактор суммарной молекулярной ориентации,  $c_H$  и  $c$  — скорость звука в неориентированном (недеформированная пленка) и исследуемом ориентированном образцах соответственно.

Описание получения сформированных в сопоставимых условиях и предельно ориентированных полиимидных волокон приведено в работе [4].

Сравнение расчетных и экспериментальных (при  $-196^\circ$ ) значений второго момента сигнала ПМР четко указывает на неплоское строение диангидридного фрагмента полиимидов, что подтверждается рентгеновскими данными [5]. Расчет зависимости второго момента от угла между осью волокна и магнитным полем проведен для слабозакрученной, вытя-