

УДК 541.64:537.63

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2005 г. В. А. Виленский, Ю. Ю. Керча, Г. Е. Глиевая, В. А. Овсянкина

Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 16.09.2004 г.
Принята в печать 27.07.2005 г.

Исследована структура и удельная теплоемкость композитов на основе несовместимых полярных полимеров – ацетобутират целлюлозы и сегментированного полиуретана. Показано, что воздействие постоянного магнитного поля напряженностью 2×10^5 А/м позволяет ослабить процессы микрофазного разделения компонентов и, таким образом, достичь нового уровня модификации структуры и теплоемкости композитов.

Применение магнитного поля для направленного изменения структуры и свойств полимеров и полимерных композитов приобретает все более широкое распространение [1–6]. Это вполне закономерно, поскольку данное поле всегда эффективно влияет на процессы, в которых возникают и взаимодействуют диполи или квадруполи, связанные с фрагментами макромолекул или межмолекулярными взаимодействиями в полимерах. Все шире используют магнитное поле для физико-химической модификации полярных полимеров [5, 6].

В работе [6] нами исследовано влияние постоянного магнитного поля на структуру и теплофизические свойства полимерных систем, где матрицей служил сегментированный ПУ, а в качестве полимера-добавки (модификатора) – ацетобутират целлюлозы (АБЦ). Особенность строения данных композитов состоит в том, что ПУ на основе олигобутиленадипината с $M = 2 \times 10^3$ – частично кристаллический полимер, как и АБЦ. Исследование композитов этих полимеров показало, что формирование системы водородных связей между компонентами в области малых добавок АБЦ приводит к появлению центров вторичной кристаллизации ПУ по эпитаксиальному механизму, в результате чего объем кристаллической фазы ПУ растет.

E-mail: vladvilensky@nbi.com.ua (Виленский Владимир Алексеевич).

По-видимому, это обусловлено топологичностью структуры композитов, взаимным влиянием кристаллизационных процессов в компонентах и явлениями микрофазного разделения вследствие несовместимости данных полимеров и одновременно охваченных сеткой водородных связей. Ориентация диполей полярных групп в макроцепях полимеров под влиянием магнитного поля ослабляет различия в способности к кристаллизации; в итоге структура композита приобретает новые свойства, обусловленные присутствием в его составе двух различных полимеров и, таким образом, магнитное поле становится фактором, определяющим структуру композитов. Одно из доказательств этого утверждения – наблюдаемый в работе [6] полиморфный переход кристаллической фазы олигобутиленгликолового фрагмента ПУ из α - в β -модификацию, а также изменение скорости формирования микрогетерогенной структуры композита под влиянием постоянного магнитного поля, оцененное по параметру Порода. Необходимо отметить, что доминирующим фактором в описанных изменениях структуры и свойств композитов признана термодинамическая несовместимость их компонентов.

В этой связи представлялось актуальным исследовать влияние постоянного магнитного поля на кристаллическую структуру и свойства композитов, в которых матрицей будет кристаллизующийся жесткоцепной полимер АБЦ, а модифика-

тором – аморфный сегментированный ПУ. Особенностью данных полимеров является их термодинамическая несовместимость, на которую накладывается топологичность структуры ПУ, определяемая процессами сегрегации между жесткой составляющей (дизоцианат–удлиниитель цепи–дизоцианат) и гибкой – олигоэфирной составляющей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные полимеры – АБЦ с $M = 75 \times 10^3$ и степенью замещения 51% (13 мас. % ацетатной и 38 мас. % бутирольной составляющих) и ПУ с $M = 40 \times 10^3$ производства Казанского завода синтетического каучука, полученный из 4,4'-дифенилметандизоцианата, олигоокситетраметиленгликоля с $M = 1 \times 10^3$ и 1,4-бутандиола при соотношении компонентов 1:2:1.

Композиты ПУ и АБЦ готовили из раствора в ДМФА путем добавления к 10%-ному раствору АБЦ соответствующего количества 10%-ного раствора ПУ из расчета, что в сухом остатке массовое соотношение компонентов будет равно 100:0.5; 100:1; 100:2; 100:5; 100:10; 100:15 и 100:25. Растворы перемешивали при 70°C в течение 2 ч, выливали на пластины из ПТФЭ, предварительно нагретые до 60°C, и сушили при этой температуре в течение 24 ч до формирования пленки. Затем температуру повышали до 80°C и досушивали образцы в вакууме при остаточном давлении 1.33 кПа до достижения постоянной массы.

В качестве источника постоянного магнитного поля использовали электромагнит с диаметром полюсов 0.12 м и расстоянием между полюсами 0.025 м, схема которого приведена на рис. 1. Конструкция электромагнита позволяет дискретно изменять напряженность магнитного поля в интервале $(2-12) \times 10^5$ А/м. Для изучения воздействия постоянного магнитного поля на структуру исходных полимеров и композитов образцы помещали между полюсами магнита на нагреватель из красной меди, нагревали до 110°C, выдерживали при этой температуре в течение 1 ч, после чего включали постоянное магнитное поле с напряженностью $H = 2 \times 10^5$ А/м и при этих условиях образец выдерживали еще 1 ч. Затем образец охлаждали со скоростью 5 град/мин до 22–25°C, после чего выключали магнитное поле. Образцам позволяли релаксировать при обычных условиях

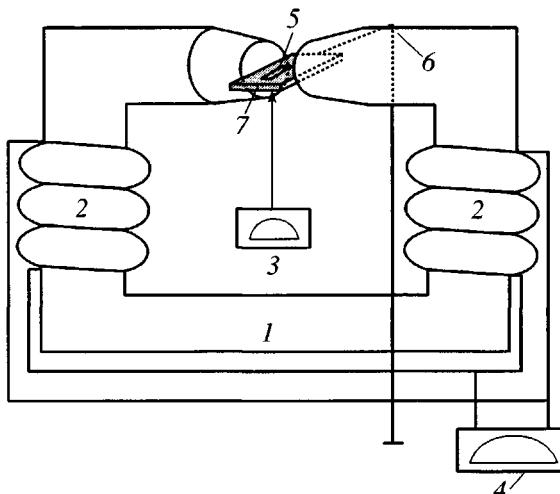


Рис. 1. Схема установки по воздействию постоянным магнитным полем на полимерные композиты: 1 – электромагнит, 2 – катушка постоянного магнитного поля, 3 – блок измерения и регулирования температуры, 4 – блок измерения и регулирования напряженности магнитного поля, 5 – образец композита, 6 – штатив, 7 – медная печь.

24 ч, затем исследовали их. Данное значение напряженности постоянного магнитного поля выбрано по результатам оценки эффективности влияния поля на степень кристалличности ПУ, описанным в работе [6].

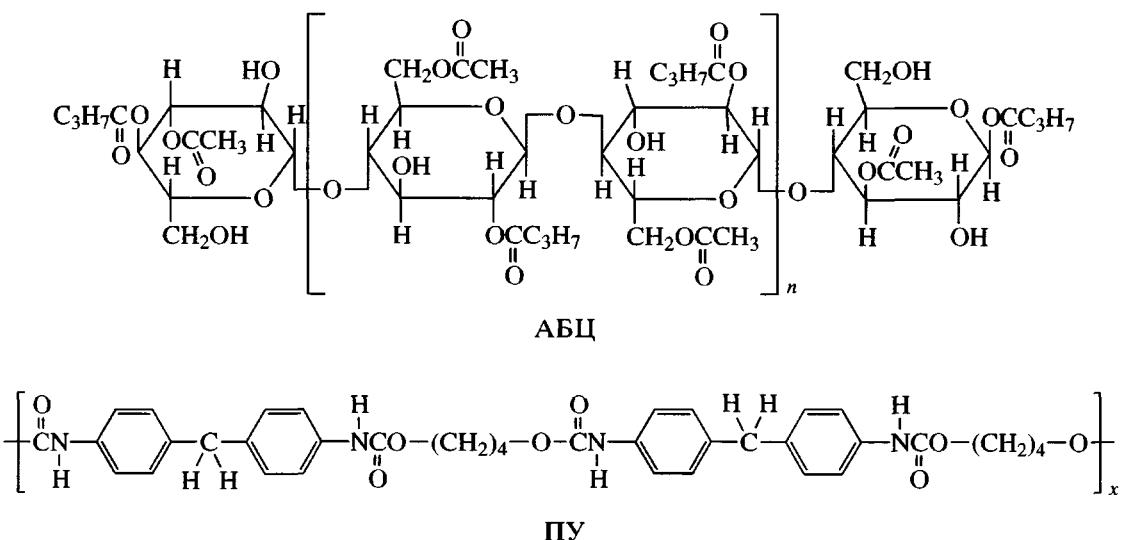
Микрокристаллическую структуру полимеров и композитов изучали методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами на установке ДРОН-4-07 с использованием $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром; рентгенооптическая схема дифрактометра выполнена по методу Дебая–Шеррера на пропускание рентгеновских лучей. Дифракционные кривые нормировали на рассеивающий объем образца и коэффициент поглощения рентгеновских лучей. Ошибка в определении интенсивности и углового положения рефлексов не превышала 3%.

Теплофизические свойства полимеров и композитов исследовали методом ДСК на приборе ДСМ-2м в температурном интервале 20–200°C в квазистационарном режиме со скоростью нагревания образца 2 ± 0.1 град/мин, масса образца 0.05–0.1 г. Погрешность определения C_p (кДж/кг град) и энталпии плавления ΔH (кДж/кг) – не более 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из схемы, где приведены повторяющиеся звенья АБЦ и сегментированного ПУ, оба

полимера насыщены полярными группами и, следовательно, способны к межмолекулярным взаимодействиям в составе композита:



Их условная совместимость, как показали предварительные исследования, ослабевает при концентрации ПУ в композите выше 5 мас. %, когда термодинамические процессы несовместимости проявляются на уровне существования отдельных микрофаз.

Эффективность воздействия магнитного поля на полимерный композит зависит от полярности каждого из компонентов. Последняя обусловлена полярными группами >CO, >NH, -OCO, -OH, -NCO, а также межмолекулярными и внутримолекулярными водородными связями - O...HN; C=O...HN<; OCO...HCH и т.д., которые представляют собой электрические диполи и квадрупольи, подверженные ориентационному воздействию магнитного поля. Величины полярности полимеров P_H рассчитывали методом, предложенным в работе [7]. Полученные значения полярности повторяющегося звена АБЦ составляют 0.551, ПУ - 0.36; полярность целлюлозы является более высокой вследствие того, что в ней выше плотность дипольных групп, приходящихся на повторяющееся звено, кроме того, ПУ быстрее релаксирует после действия магнитного поля в силу большей гибкости его макромолекул. Приведенные данные позволяют предполагать, что изменения упаковки макроцепей под влиянием постоянного магнитного поля для АБЦ будут выражены силь-

нее и проявятся в структуре и теплоемкости этого полимера.

Из сравнения дифрактограмм для исходных и подвергнутых воздействию постоянного магнитного поля АБЦ (рис. 2а) и ПУ (рис. 2б) следует, что магнитное поле оказывает разупорядочивающее влияние не только на структуру частично кристаллической АБЦ, но и на топологическую структуру ПУ. Видно, что в результате воздействия постоянного магнитного поля на АБЦ возрастает интенсивность максимума при $2\theta_1 = 6.4^\circ$ и одновременно наблюдается уширение рефлекса, что свидетельствует об уменьшении продольных размеров кристаллитов АБЦ. При этом интенсивность сложного максимума, состоящего из рефлексов $2\theta_2 = 15.9^\circ$; $2\theta_3 = 19.9^\circ$ и $2\theta_4 = 24.7^\circ$, понизилась; произошли также изменения и с аморфным гало ПУ (рис. 2б). Видно, что под воздействием постоянного магнитного поля интенсивность максимума с центром в области углов рассеяния $2\theta \sim 20^\circ$ уменьшилась более чем вдвое без его уширения, что обычно указывает на ослабление рассеивающей способности элементов структуры ближнего порядка в ПУ.

Особенности взаимодействия полярных и несовместимых полимеров в композитах различного состава проявляются в изменении кристаллической структуры производной целлюлозы (рис. 2б-2г). Из дифрактограмм были рассчита-

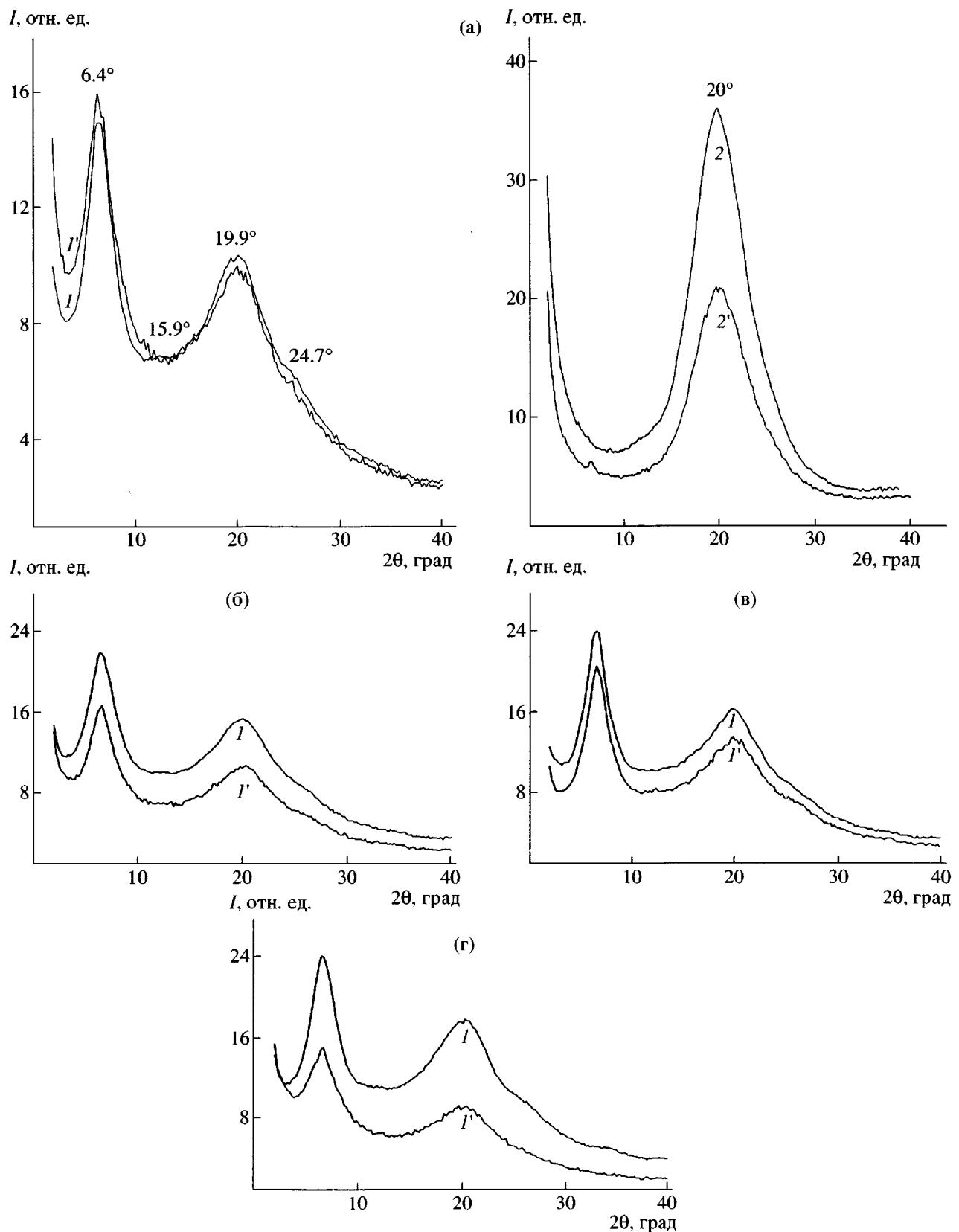


Рис. 2. Дифрактограммы рентгеновских лучей для АБЦ (I , I') и ПУ (2 , $2'$) (а), а также композитов АБЦ – 0,5% ПУ (б), АБЦ – 2% ПУ (в) и АБЦ – 10% ПУ (г). I , 2 – исходное состояние; I' , $2'$ – после выдерживания в постоянном магнитном поле.

Таблица 1. Влияние концентрации ПУ и постоянного магнитного поля на ширину β рефлекса $2\theta_1 = 6.4^\circ$

Концентрация ПУ, мас. %	Значение β	
	исходное состояние	после наложения постоянного магнитного поля
0.5	0.049	0.038
1	0.049	0.057
2	0.039	0.038
5	0.044	0.044
10	0.052	0.040
15	0.041	0.037
25	0.038	0.033
100	0.046	0.043

ны значения β – ширины (радианной меры) рефлекса $2\theta_1 = 6.4^\circ$ на его полувысоте. Из табл. 1 и дифрактограмм видно, что в области концентраций ПУ 0.5–2% наблюдаются повышение интенсивности, изменение ширины на полувысоте рефлекса ($2\theta_1 = 6.4^\circ$) и разрешения сложного максимума с центром $2\theta \sim 20^\circ$, т.е. малые добавки ПУ инициируют рост продольных размеров кристаллитов АБЦ. При увеличении содержания ПУ в композите до 10% интенсивность рефлексов заметно снижается (рис. 2г) и в дальнейшем остается неизменной, что свидетельствует о преобладании процессов микрофазового разделения.

В связи с этим представлялось необходимым, используя данные табл. 2, аналитически оценить продольный размер L кристаллитов целлюлозы по выражению [8]

$$L = K\lambda/\beta \cos \theta,$$

где λ – длина волны ($\lambda = 0.154$ нм); β – уширение линии рефлекса $2\theta = 6.4^\circ$ (в радианах); θ – брэгговский угол; K – коэффициент формы кристаллита ($K = 0.9$). На рис. 3 представлены результаты расчетов L для исходных образцов (кривая 1) и образцов, подвергнутых действию постоянного магнитного поля (кривая 2). Уменьшение размеров кристаллитов АБЦ при содержании ПУ в композите 0.5% может быть связано с увеличением числа центров кристаллизации. Дальнейший рост продольных размеров кристаллитов обусловлен микрофазным разделением компонентов, в результате чего уменьшается количество макромолекул ПУ, участвующих в кристаллизационных процессах в АБЦ, и, как следствие, происходит более интенсивная кристаллизация. Усиление микрофазного разделения полимеров вызывает уменьшение размеров кристаллитов целлюлозы из-за недостатка гибкоцепного компонента. Формирование кластеров АБЦ и ПУ приводит к тому, что сегменты макромолекул ПУ на границе раздела фаз вновь вовлекаются в структурную пластификацию макромолекул АБЦ, результатом чего, по нашему мнению, является рост размеров кристаллитов в области концентраций ПУ 10–25%.

Таблица 2. Термофизические характеристики полимеров и композитов

Образец	T_h , °C	T_k , °C	ΔC_p , кДж/кг град	$T_{пл}$, °C	τ , мин	ΔH , кДж/кг	$T_{тек}$, °C
	релаксационный переход			фазовый переход			
ПУ	37/43	84/107	0.26/0.22	»	»	»	112/113
АБЦ	46/53	92/127	0.2/0.31	12/11	6/5.5	6.4/2.1	137/187
АБЦ–0.5% ПУ	45/40	90/90	0.27/0.19	23/21	11.5/5.7	6.7/6.0	164/148
АБЦ–1% ПУ	35/50	80/110	0.27/0.28	19/7	9.5/3.6	8.4/6.7	169/163
АБЦ–2% ПУ	47/48	89/90	0.27/0.31	19/16	9.5/7.6	9.4/7.6	170/159
АБЦ–5% ПУ	37/48	87/85	0.3/0.13	32/26	16/12.4	9.7/8.0	167/170
АБЦ–10% ПУ	47/55	10/89	0.21/0.19	27/21	13.5/14.8	9.4/8.7	160/166
АБЦ–15% ПУ	50/63	7/97	0.27/0.13	35/17	17.5/8.3	9.6/6.2	153/164
АБЦ–25% ПУ	33/60	95/85 82	0.39/0.12	11/13	5.5/6.4	4.8/3.8	154/158

Примечание. T_h , T_k – температура начала и конца релаксационного перехода соответственно, ΔC_p – скачок теплоемкости релаксационного перехода. В числителе – исходное состояние, в знаменателе – после воздействия постоянного магнитного поля.

Наложение магнитного поля на образец, в котором высокая подвижность цепей обеспечивает вязкотекучим состоянием полиуретанового компонента, и формирование в этих условиях кристаллической структуры АБЦ приводят к тому, что в композите, содержащем 0.5–2.0% ПУ, происходит резкое уменьшение продольных размеров кристаллитов (рис. 3, кривая 2). Такой результат, по-видимому, обусловлен подавлением структурной пластификации АБЦ, инициируемой ПУ, ориентационными процессами в обоих компонентах под действием постоянного магнитного поля. Выше мы отмечали, что в области концентраций ПУ в композите 2–25% протекают интенсивные процессы фазового разделения компонентов. Из рис. 3 (кривые 1 и 2) следует, что в указанной области составов наблюдается рост размеров кристаллитов АБЦ, более интенсивный в образцах, подвергнутых действию постоянного магнитного поля. Этот результат мы объясняем растягиванием макроцепей целлюлозы, инициированным процессами ориентации дипольных групп под действием постоянного магнитного поля, что наряду с пластифицирующим действием гибкой составляющей ПУ облегчает процессы кристаллизации.

Такое неоднозначное влияние состава композита и магнитного поля на структуру композита и кристаллизационные процессы в АБЦ предполагает необходимость исследования удельной теплоемкости C_p исходных полимеров и их композитов. На рис. 4 приведены термограммы АБЦ, ПУ и композита АБЦ – 0.5% ПУ в исходном состоянии и после воздействия постоянного магнитного поля, а в табл. 2 – их основные теплофизические характеристики. Термограммы исходных полимеров демонстрируют их разное фазовое состояние; наличие релаксационных переходов на кривых в области 30–90°C, связанных с проявлением сегментального движения в переходных областях сегментированного ПУ [9], как и α -релаксации АБЦ [10], указывает на гетерогенность структуры этих полимеров. Введение в состав композита добавки ПУ в количестве 0.5% меняет вид температурной зависимости C_p (ср. кривые 2 на рис. 4а и 4в): появляется область вторичной кристаллизации АБЦ при 100–115°C, снижается температура плавления кристаллической фазы целлюлозы. Это подтверждает наши результаты [11] об инициировании полиуретаном роста числа центров

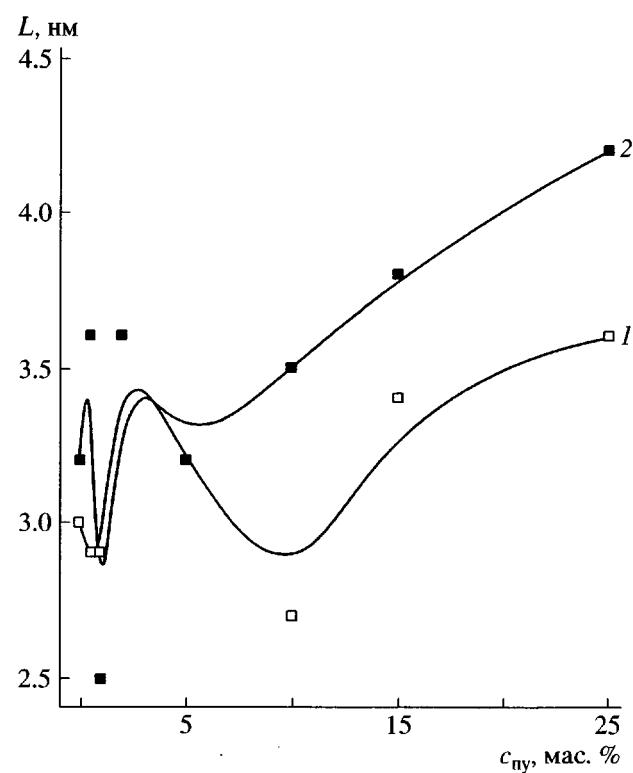


Рис. 3. Зависимость продольного размера кристаллитов АБЦ от концентрации ПУ в исходных (1) и выдержанных в постоянном магнитном поле композитах (2).

вторичной кристаллизации макроцепей АБЦ, в результате чего доля кристаллической фазы увеличивается (о чем свидетельствует повышение энталпии плавления), а ее качество ухудшается.

Из рис. 4 видно, что полимеры и композиты, сформированные под воздействием магнитного поля, характеризуются большими значениями теплоемкости по сравнению с исходными образцами во всем исследованном интервале температур. Отсюда следует, что их структура приобретает избыточный объем, поэтому можно было ожидать изменения характеристик релаксационных и фазовых переходов. Температурные области переходов в композитах изменяются вблизи значений, характерных для исходных полимеров (табл. 2). Под воздействием магнитного поля релаксационные переходы в композитах смещаются в высокотемпературную область, что обусловлено ограничением сегментальной подвижности макроцепей вследствие принудительной ориентации полярных групп, ответственных за межмолекулярные взаимодействия. Анализ изменения интервалов релаксационных переходов и направле-

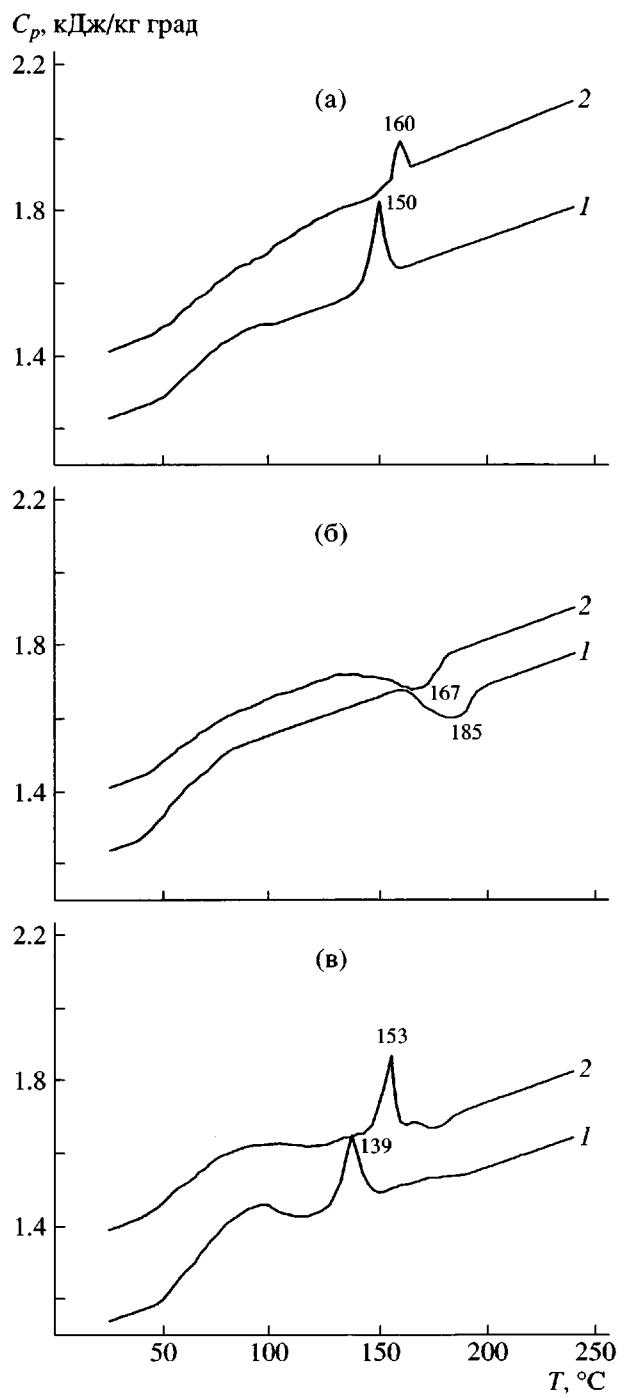


Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости АБЦ (а), ПУ (б) и композита АБЦ – 0.5% ПУ (в): 1 – исходное состояние, 2 – после выдерживания в постоянном магнитном поле.

ния их смещения позволяет заключить, что основной вклад в эти процессы вносит целлюлозный компонент, поскольку АБЦ характеризуется однородностью диполей, взаимодействующих с постоянным магнитным полем, однако подвиж-

ность целлюлозных цепей, как показано выше, инициируется гибкими и полярными фрагментами макроцепей ПУ.

Сравнение таких параметров фазового перехода кристалл–жидкость, как температурный интервал $\Delta T_{\text{пл}}$, продолжительность процесса τ и энталпия плавления ΔH кристаллической фазы АБЦ в исходном состоянии и в составе композитов показывает, что топологичность структуры ПУ исключает влияние концентрации ПУ на эти характеристики при отсутствии внешнего воздействия, например магнитного поля. Близкие значения указанных параметров в исходном образце АБЦ и композите АБЦ + 25% ПУ, где процессы микрофазного разделения прошли наиболее глубоко, подтверждают доминирующую роль малых добавок ПУ в создании центров кристаллизации макроцепей АБЦ. Наложение постоянного магнитного поля на процессы структурной пластификации и кристаллизации в композитах приводит к тому, что в области концентраций ПУ 5–25% микрофазовое разделение усиливается, и удаление ПУ-составляющей из межфазных слоев приводит к ослаблению ее влияния на параметры фазового перехода в АБЦ (табл. 2).

Представляло интерес сравнить влияние состава композита и постоянного магнитного поля на упаковку макромолекул в аморфной и кристаллической фазах. В этой связи исследовали особенности изменения удельной теплоемкости композитов при 60°C (рис. 5а) и температуры плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы АБЦ (рис. 5б) при вариации концентрации ПУ в исходных композитах (кривые 1) и композитов, сформированных под воздействием температуры и постоянного магнитного поля с напряженностью 2×10^5 A/m (кривые 2). Выбор температуры 60°C обусловлен тем, что она является наиболее благоприятной для сохранения устойчивых водородных связей между жесткими блоками ПУ и фрагментами макроцепей АБЦ [9] и находится далеко от T_c жестких блоков и $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы АБЦ. Из рис. 5а видно, что в области концентраций ПУ 0.5–1% плотность упаковки макроцепей растет; этот процесс инициируется ПУ-составляющей и не зависит от физического воздействия на структуру композита. Увеличение концентрации ПУ неоднозначно влияет на теплоемкость композитов, хотя в целом происходит понижение плотности упаковки. Сравнение кривых 1 и 2 дает ос-

нования утверждать, что использование постоянного магнитного поля позволяет ослабить процессы микрофазного разделения компонентов и таким образом расширить возможности модифицировать C_p композитов на основе несовместимых полимеров.

Исследование температуры фазового перехода АБЦ в составе композита позволило заключить, что сегментальный ПУ не только инициирует вторичную кристаллизацию и рост продольных размеров кристаллитов (рис. 3), но и оказывает пластифицирующее влияние на кристаллиты АБЦ (рис. 5б). Характер зависимости $T_{пл}$ от концентрации ПУ показывает, что по мере усиления фазового разделения пластифицирующая роль ПУ ослабляется. Магнитное поле посредством ориентации диполей полярных групп, доля которых в составе макромолекул АБЦ и ПУ составляет соответственно 40 и 15%, нарушает систему водородных связей в композите и тем самым облегчает процессы кристаллизации макромолекул АБЦ. Это воздействие постоянного магнитного поля, как видно из рис. 5б (кривая 2), практически исключает влияние добавок ПУ на $T_{пл}$ кристаллической фазы и таким образом делает термическое поведение композита более прогнозируемым.

Данный вывод подтверждают результаты термомеханического анализа исходных полимеров и композитов (табл. 2). При аксиальном давлении в 2.56 МПа исходные полимеры АБЦ и ПУ ведут себя как термопластичные и переходят в вязкотекучее состояние при 135 и 100°C соответственно, но, как показано выше, структура АБЦ более восприимчива к модифицирующему (ориентационному) влиянию постоянного магнитного поля, чем структура сегментированного полиуретана. Это следует из повышения температуры текучести $T_{тек}$ АБЦ от 136 до 188°C. Постоянное магнитное поле не изменяет термопластичного поведения АБЦ, но способствует усилиению гетерогенности структуры ПУ, о чём свидетельствует появление плато высокоэластичности на термомеханической кривой ПУ в области 60–90°C. Сравнение значений $T_{тек}$ для композитов, сформированных в обычных условиях и под действием постоянного магнитного поля (табл. 2), показывает, что использование постоянного магнитного поля позволяет изменять эти характеристики,

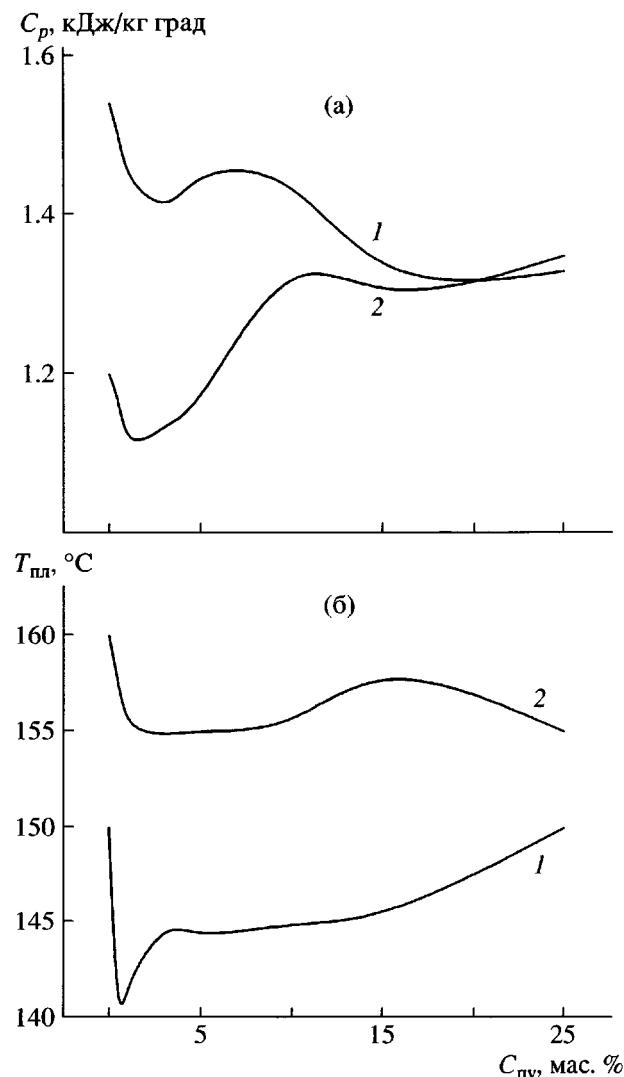


Рис. 5. Зависимость от концентрации ПУ в композите удельной теплоемкости при 60°C (а) и температуры плавления кристаллической фазы АБЦ (б) для исходных (1) и выдержаных в постоянном магнитном поле композитов (2).

важные для применения и переработки композитов, в достаточно широком интервале.

Известно, что такие электрические параметры полимеров, как тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и диэлектрическая проницаемость ϵ' относятся к основным характеристикам, знание которых необходимо [10]. Это обстоятельство, а также отсутствие экспериментальных данных о влиянии магнитного поля на изменение диэлектрических свойств подобных композитов, определили актуальность исследований. Существенные отличия в частотной зависимости диэлектрической проницаемости АБЦ и ПУ (рис. 6а, бб) объ-

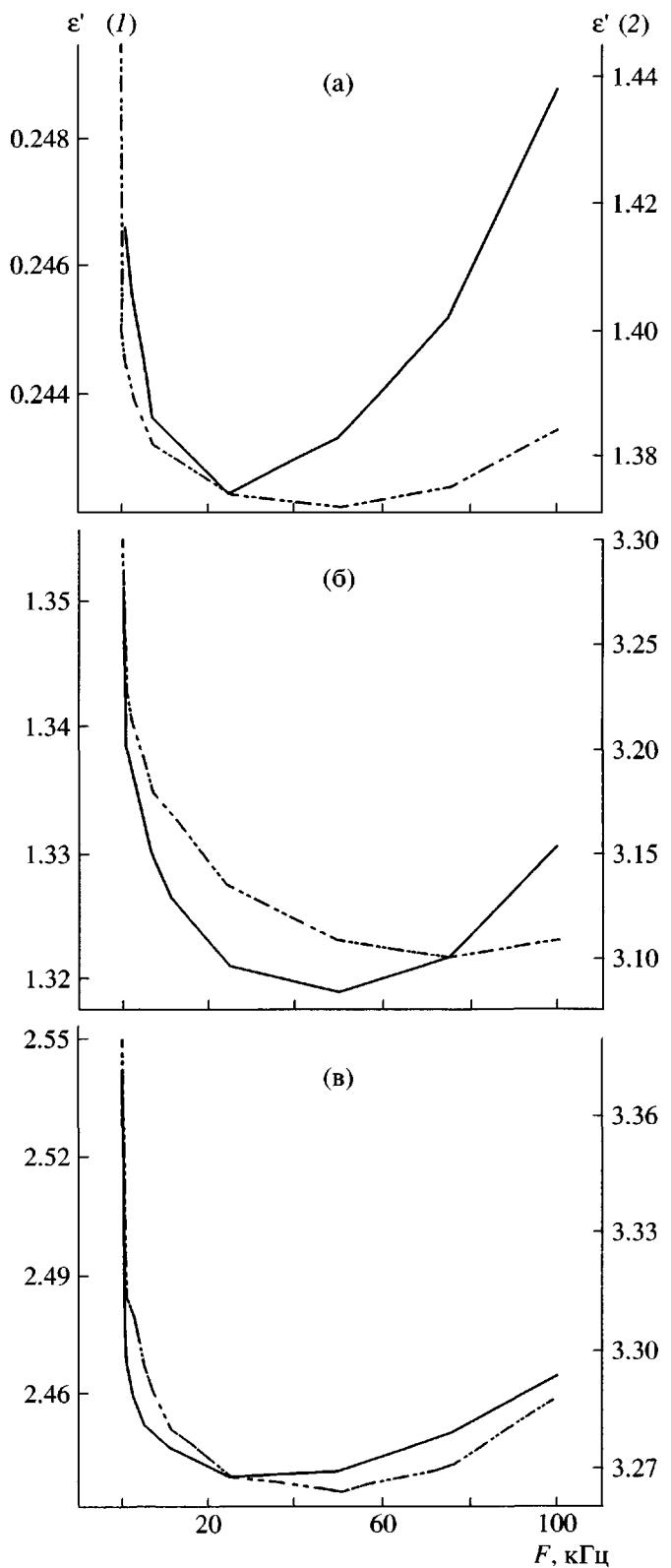


Рис. 6. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости для АБЦ (а) и ПУ (б) и композита АБЦ – 0.5% ПУ (в). 1 – исходное состояние, 2 – после выдерживания в постоянном магнитном поле.

ясняются разницей в жесткости макроцепей и наборе диполей, формирующих систему межмолекулярных водородных связей. Характерное для этих полимеров первоначальное уменьшение ϵ' при увеличении частоты после достижения минимума диэлектрической проницаемости, который наблюдается при частотах 25 и 50 кГц для АБЦ и ПУ соответственно, сменяется ростом ϵ' по закону, близкому к квадратичному. Такое поведение мы объясняем различиями в наборе диполей макромолекул АБЦ и ПУ, их ориентации и связанности с главной цепью. Однако основным фактором повышения диэлектрической проницаемости, начиная с определенной частоты тока, характерной для данного полимера, является, по нашему мнению, гетероатомность строения основной цепи. В АБЦ ϵ' растет сильнее, поскольку основная цепь обладает большей сопряженностью по сравнению с ПУ, а наличие атома кислорода в цикле обуславливает делокализацию заряда в цепи полимера. Наложение постоянного магнитного поля на исходные полимеры добавляет к электронной поляризации еще и ориентационную, связанную с процессом ориентации диполей вдоль магнитных силовых линий; при этом диэлектрическая проницаемость растет пропорционально жесткости главной цепи полимера и количеству диполей в единице его объема [11]. Это согласуется с кривыми на рис. 6в. Введение всего 0.5% ПУ повышает диэлектрическую проницаемость целлюлозы на порядок, а дополнительное наложение магнитного поля на композит позволяет повысить величину ϵ' вплоть до значений, характерных для полупроводников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования структуры, теплофизических и диэлектрических свойств композитов на основе АБЦ и сегментированного ПУ показали, что в данной паре несовместимых полярных полимеров полиуретан играет роль структурного пластификатора кристаллической фазы целлюлозы; при концентрации ПУ 0.5–2% установлена нелинейная зависимость изменения параметров кристаллической фазы от содержания полимера-добавки, а при концентрации ПУ 15–25% фазы компонентов приобретают теплофизические характеристики, свойственные индивидуальным полимерам. Под действием постоянного магнитного поля системы электрических диполей ориентиру-

ются вдоль магнитных силовых линий, причем в надмолекулярной структуре АБЦ такие изменения заметнее в силу однородности его диполей. Поэтому для прогнозируемого изменения структуры и свойств полимерных композитов под влиянием магнитного поля необходимо использовать компоненты различной полярности и учитывать их совместимость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chiriac A.P., Simionescu C.I. // Polym. Test. 1997. V. 16. № 2. P. 85.
2. Chiriac A.P., Simionescu C.I. // Polym. Test. 1996. V. 15. № 6. P. 537.
3. Maiti S., Bag D.S. // J. Polym. Mater. 1993. V. 10. № 4. P. 287.
4. Simionescu C.I., Chiriac A. // Colloid Polym. Sci. 1992. V. 270. № 8. P. 753.
5. Liepins R., Jahn R.K., Elliott N.E., Hubbard K.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 51. № 6. P. 1141.
6. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. // Доповіді НАН України. 2004. № 4. С. 126.
7. Виленский В.А., Файнлейб А.М., Гончаренко Л.А., Даниленко И.Ю. // Доповіді НАН України. 2004. № 1. С. 142.
8. Guinier A. Theorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956.
9. Developments in Polyurethane-1 / Ed. by Buist J.M. London: Appl. Sci. Publ., 1978.
10. Polymer Date Handbook / Ed. by Mark J.M. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999.
11. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Е. // Укр. хім. журн. 2004. Т. 70. № 2. С. 119.
12. Ватулов В.Н., Лаптій С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Київ.: Наукова думка, 1987.
13. Handbook Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L, Reynolds J.R. New York: Marcel Dekker, 1998.
14. Kovalevsky A.Yu., Ponomarev I.I., Antipin M.Yu. // Russ. Chem. B1. 2000. V. 49. № 1. P. 70.

The Effect of Constant Magnetic Field on the Structure and Properties of Composites Based on Incompatible Polymers

V. A. Vilenskii, Yu. Yu. Kercha, G. E. Glievaya, and V. A. Ovsyankina

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

Abstract—The structure and specific heat capacity of composites based on incompatible polar polymers (cel lulose acetate butyrate and segmented polyurethane) are studied. As is shown, the action of a constant magnetic field with an intensity of 2×10^5 A/m makes it possible to reduce the processes of phase separation between the components and thus achieve a new level of structural modification and heat capacity of the composites.