

УДК 541.64:678.19

В. О. Віленський

НОВІ ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ УРЕТАНОВМІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Викладено сучасні наукоємні принципи створення полімерних композиційних матеріалів. На прикладі поліуретановмісних композиційних систем показано роль і місце мікрофазового розділу у формуванні структури та властивостей цих композитів. Запропоновано діаграму "хімічна будова, склад—структура, властивості", в якій визначено місце явища мікрофазового розділу.

Сучасне застосування в авангардних галузях промисловості полімерних композиційних матеріалів обумовило необхідність чіткого знання терміну гарантованого зберігання набутих цими матеріалами властивостей. Внаслідок таких жорстких вимог до полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) період їх створення через лиття розчинів чи розтопів фізичної суміші інгредієнтів минув, мабуть, більш як 15 років тому. Криза настала тоді, як стало зрозумілим, що в основі стабільності структури та властивостей ПКМ лежить термодинамічна несумісність компонентів ПКМ [1—3]. Слід зазначити, що, оскільки число сумісних складових ПКМ досить обмежене, то для інгібування процесів мікрофазового розділу стали використовувати наповнення полімерів іншими високомолекулярними сполуками, наступним кроком якого було утворення полімерних композицій з взаємо- та напіввзаємопроникних полімерних сіток.

З метою надання певних функціональних властивостей та регулювання структури ПКМ до їх складу стали вводити метали, оксиди та солі металів, які обумовили розширення як набору фізичних (дисперсних, водневих, іонних) міжмолекулярних зв'язків, так і ієрархії елементів гетерогенної структури ПКМ. Такий поступ у зміні складу полімерних композицій обумовлював те, що при наповненні матричного полімера (а ми будемо розглядати головним чином уретановмісні полімерні композиції) неорганічними дисперсними або органічними оліго- та високомолекулярними наповнювачами, отримували композиції з адитивним внеском кожного з компонентів. В той час як створення багатокомпонентних полімерних систем з стійким комплексом "склад — структура — властивості" вимагає врахування певної міри несумісності як компонентів, так і їх блоків (сегментів) між собою і керування процесом мікрофазового розділу завдяки широкому набору фізичних міжмолекулярних зв'язків. Така прогнозована схема побудови ПКМ, хоча й не є домінуючою, з часом створення загальної теорії багатокомпонентних полімерних систем буде утверджуватися. Розглянемо послідовно перелічені напрямки одержання полімерних композиційних систем.

Вплив дисперсних наповнювачів на формування структури та властивостей ПКМ на різних етапах синтезу полімерів розглядався в роботах [4—15]. Форполімери полієфірполіуретану, що містять тонко подрібнені неорганічні частки, і полімери на їх основі розглянуто в роботах [4,5], в яких показано, що форполімери на основі дифенілметандіізоціанату та поліоксіпропіленгліколю одержують з додаванням до реакційної маси тонко подрібнених часток SiO_2 . Варіюючи температурний режим та концентрацію

наповнювача, змінювали твердість полімеру за Шором до величини 90 од. і міцність на розрив 4500—6600 МПа. Введенням до поліуретану (ПУ) різної кількості скловолокна досліджували вплив наповнювача на характеристики лінійного термічного розширення композиції. Заміною м'якого поліуретану на жорсткий шляхом підвищення вмісту жорстких блоків з ізоціанату та етиленгліколю зміщували максимум лінійного термічного розширення (α_c) [5—9]. Дослідження показали, що для обох типів ПУ без наповнювача із зростанням температури збільшується коефіцієнт термічного розширення, знижується модуль пружності $E_{\text{пр}}$. Показано, що з урахуванням цих змін значення лінійного коефіцієнта термічного розширення (α_c) змінюються за формулою

$$\alpha_c = \frac{K_m \alpha_m V_m - K_f \alpha_f V_f}{K_m V_m - K_f V_f},$$

а для систем з волокнами, орієнтованими в одному напрямку, і для систем з випадковим розподілом волокон — за формулою

$$\alpha_c = \frac{K_m \alpha_m V_m - x K_f \alpha_f V_f}{K_m V_m - x K_f V_f},$$

де K_m і K_f — об'ємні модулі поліуретану та волокна, які оцінюються за рівнянням $K = E/(3 - 6\mu)$; α_f — лінійний термічний коефіцієнт розширення волокна; V_m і V_f — об'ємні частки полімеру та волокна, змінюються з температурою за кривими, зумовленими головним чином зміною міцностних характеристик ПКМ.

Використання як наповнювача сажі, яку вводили на стадії одержання форполімеру [10], дозволило змінювати рН реакційного середовища. Встановлено, що зміна кислотності середовища в інтервалі 2 — 8,8 дозволяє регулювати гелеутворення у форполімері, при цьому гелетворна здатність сажі, яка визначається природою цього наповнювача, збільшується із вмістом COOH - або OH -груп. Показано, що обробкою поверхні сажі, наприклад, CH_2N_2 можна змінювати глибину гелеутворення, а також сприяти вбудові часток сажі в ланцюг поліуретану завдяки щепленню його на поверхню сажі по NCO — і OH -групах.

Проблема модифікації низькомолекулярних наповнювачів з метою підвищення спорідненості з полімерним зв'язуючим була об'єктом вивчення в роботах [11,12]. Автори модифікували поверхню мінеральних наповнювачів пероксидним сополімером. Модифікацію здійснювали шляхом сорбції сополімеру поверхнею кварцевого порошку, оксидів цинку та титану з розчину в органічних розчинниках [13,14]. Спосіб модифікації наповнювача тетрафторетиленом в низькотемпературній плазмі показав, що в цьому разі у високонаповненому поліуретані відбуваються суттєві зміни перехідних шарів полімеру. Вивчення впливу складу сумішей, що містять гнучколанцюгові полімери і полімери з термотропними групами в основному ланцюзі [15], як і сумішей жорстколанцюгових полімерів (полістирол з полікарбонатом) у присутності аеросилу [5, 11], було спрямоване на дослідження фазового розділу і формування міжфазних шарів у полімерних системах. Покращення властивостей полімерних композицій можливе шляхом утворення на поверхні частинок наповнювача проміжних шарів. При цьому часто для створення перехідних зон між полімером та наповнювачем застосовують поверхнево-активні речовини. Зазначається, що в таких системах еластична складова грає подвійну роль: гнучкого граничного шару, який зменшує напругу на границі розділу фаз, і самостійної дисперсної фази, яка покращує механічні властивості ПКМ.

З метою розширення типів міжмолекулярних взаємодій для підсилення впливу на процеси структуроутворення в блоксополіуретанах і аніономерсах

на їх основі в роботах [16—18] застосовували як наповнювач LiCl та LiClO₄. Дослідженнями показано, що LiCl не впливає на гетерогенну структуру полієфіроамідоуретану, проте ускладнює процеси збільшення жорстких доменів та їх упорядкування. Роль LiClO₄ у зміні властивостей зшитих поліуретанів виявилася у зменшенні відношення рівноважного об'єму набряклої сітки до об'єму сухої, тобто в підсиленні фізичної зшивки поліуретану. Розчинність перхлорату літію в розчині поліуретану в ацетоні надала можливість дослідити іонну провідність та її кореляцію з морфологією комплексу поліуретансечовина+LiClO₄. Дослідженням встановлено, що іонна провідність є функцією концентрації перхлорату літію та молекулярної маси олігосфірних сегментів.

Одним з активно розвинутих напрямків дослідження впливу термодинамічної несумісності як складової формування стійкості наданих функціональних властивостей полімерним композиціям є введення в матричний полімер олігомерних чи високомолекулярних сполук [19—31].

Вивчення фазових переходів і фазовий склад бінарних сумішей полієфіроуретан (олігобутиленглікольадипінат ОБГА з $M = 2200$ і 4,4'-дифенілметандізоціанат ДФМДІ) — діоктилфталат (ДОФ) виконано в роботі [22]. Побудова діаграми фізичних станів вказаних систем показала, що ДОФ обмежено розчинний в полієфіроуретані (13 ± 2 %) в температурному інтервалі -90 — -50 °C. З іншого боку, дослідження системи полієфіроуретан—олігоєфір показало, що ці системи необмежено розчинні в аморфному стані. Доведено вплив природи олігомерного компонента на розчинність та фазовий склад високомолекулярної матриці. Авторами роботи [23] також досліджувалося співвідношення між природою олігомерного ефіру та його розчинністю в ПУ, в якому ароматична складова ПУ не поєднується з полівінілметиловим ефіром і при температурі 383 К. Це підтверджується не лише даними ІЧ-спектроскопії про відсутність водневих зв'язків між уретановими групами і ефірним киснем, але й даними ДСК, на термограмах якої спостерігаються дві температури склування компонентів суміші. Підвищення ступеня спорідненості олігоєфіра-гостя і олігоєфіра-компонента полімеру, тобто перехід від полівінілметилового ефіру до полістиленоксиду веде до збільшення змішування його з ПУ при 110 °C. Із зростанням вмісту ПЕО в суміші підвищується частка С—О груп, які не беруть участі в утворенні водневих зв'язків. Виходячи з залежності частки вільних С—О груп від вмісту ПУ в суміші розраховано константу рівноваги асоціації уретанових і ефірних груп. Розрахунки показали, що величина вільної енергії змішування для системи ПУ-ПЕО має від'ємне значення, а друга її похідна позитивна для всієї області складів, тоді як для системи ПУ—полівінілметиловий ефір величина вільної енергії має позитивне значення.

З метою покращення механічних характеристик полієпоксидів автори роботи [25] проводили реакцію вторинних ОН-груп простого дигліцидилового ефіру *bis*-фенолу А з NCO-групами форполімеру на основі політетраметиленглікольадипінату з $M = 700$ або поліоксіетиленгліколя з $M = 1000$ і дифенілметандізоціанату. Реакцію уретаноутворення контролювали за зміною смуги поглинання 2270 см⁻¹, обумовлену вільними NCO-групами. Дослідження опору розриву показало, що максимум цієї залежності міститься при 5 % вмісту форполімеру на основі політетраметиленглікольадипінату і 10 % поліоксіетиленгліколю. За міцностними властивостями полієпоксиди, зшиті форполімерами на основі простого полієфірогліколю, близькі до епоксидів, зшитих СКН з кінцевими COOH-групами, проте останні переважають перші за енергією руйнування, визначеною на зразках з надрізом. Збільшення ударної міцності для всіх систем по S-подібній кривій встановлено при дослідженні механічних властивостей взаємопроникних полімерних сіток на основі полієпоксиду та

ПУ [26]. В цьому випадку використовували модифіковану меламіноепоксидну смолу на основі дигліцидилового ефіру *bis*-фенолу А, яку змішували з двохосновними спиртами різної молекулярної маси. Вміст ПУ в суміші змінювали від 0 до 30 % (мас.). Дослідження за допомогою оптичної мікроскопії поверхні руйнування полімерної композиції показало, що вона є негладкою і в міру зростання надрізу переходить у гладку. Крім того, вона містить характерні смуги, паралельні напрямку зростання тріщини.

Для опису механічних властивостей сумішей ПУ—ПАН була розроблена модель її поведінки, яка є модифікацією моделі Фуджино—Будяньського [31]. Полімерні суміші готували з розчину в ДМФА, а їхні динамічні механічні властивості досліджували в температурному інтервалі $-100 +150$ °С. Краще співпадання з експериментом дали паралельна і послідовна моделі, які описуються такими рівняннями:

$$E_{\text{парал}} = \lambda(\Phi_2)E_s(\Phi_2)d\Phi_2,$$

де Φ_2 — об'ємна частка компонента 2-ПАН; $\lambda(\Phi_2)$ — функція розподілення Φ_2 ; $E_s(\Phi_2) = [1 - \Phi_2/E_1 + E_2/\Phi_2]$, де E_1 і E_2 — модулі компонентів;

$$E_{\text{посл}} = [\lambda(\Phi_2)E_p^{-1}(\Phi_2)d(\Phi_2)]^{-1},$$

де $E_p(\Phi_2) = (1 - \Phi_2) \cdot E_1 + \Phi_2 E_2$.

Розроблена модель добре описує значення динамічного модуля для сумішей різного складу, а також його температурну залежність. Показана пряма залежність параметра взаємодії X_{12} з константою взаємодії Ψ з рівняння Фокса.

Широке застосування полівінілхлориду (ПВХ) в промисловості, а також проблема пошуку нових методів модифікації та стабілізації цього полімеру обумовлює дослідження полімерних композицій, створених на основі ПУ+ПВХ [24,29—34]. Тут необхідно зазначити, що роль полімера-хазяїна виконує той полімер, який піддається модифікації. Так, в роботі [29] з метою підвищення технологічності поліуретанового термопласту застосовували різні концентрації ПВХ і показали, що введення до композиції ПВХ в кількості, що перевищує 20 % (мас.), сприяє помітному покращенню переробки матеріалу на валковому обладнанні і збільшує температурний інтервал вальцювання в області високих температур. При введенні непластифікованого ПВХ (до 50 %) спостерігають лінійне зниження еластичності плівок при розтягу, значне падіння гнучкості як при позитивних, так і негативних температурах і зниження морозостійкості. Модифікація термоеластоласту пластифікованою ПВХ-композицією в кількості 30—40 % забезпечує зберігання еластичності, морозостійкості та гнучкості композиції. Прищеплення ПВХ на термопластичний ПУ дає продукт з покращеною прозорістю і зниженою твердістю порівняно із звичайною сумішшю полімерів [4].

Слід зазначити, що стрижневою ідеєю дослідження впливу компонентів на властивості ПКМ складу ПУ+ПВХ є ідея сумісності. Так, дослідження сумісності ПВХ з поліуретанами на основі таких олігоєфірів: олігокапролактонгліколь (1), олігобутиленглікольадипінат (2), олігоетиленглікольадипінат (3), сополімер (етилен—бутилен)адипінат 50:50 (4), оліготетраметиленгліколь (5) і олігопропіленгліколь (6) показало, що область склування гнучких блоків лежить в інтервалі $-40 - 18$ °С [39]. Максимум E' при -140 °С обумовлений рухом CH_2 -груп, які містять О-атоми. А для ПУ на основі олігоєфірів 1 і 2 максимум E'' при -90 °С обумовлений рухом складноєфірних груп. Для сумішей ПУ 6 з ПВХ T_c компонентів не залежить від складу сумішей. Для сумішей ПУ 5 з ПВХ також характерні дві температури склування.

Для ПУ на основі складноєфірних гліколів характерна одна T_c , яка зміщується у високотемпературну область із зростанням вмісту в суміші

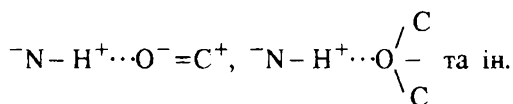
ПВХ. За даними ІЧ-спектроскопії практично всі NH-групи зв'язані, із зростанням в сумішах частки ПВХ підвищується вміст вільних NH-груп. На основі аналізу даних розвинуто уявлення про змішування ПВХ з еластичною фазою або міжфазними шарами. Автори робіт [32—34] показали, що найбільшою сумісністю відзначаються суміші ПВХ з ПУ 1, в той час як інші суміші характеризувалися частковою сумісністю [37], а полієфіуретан на основі олігоєфіру 3 утворює несумісну пару в ПВХ [36], що виходить з порівняння фізико-механічних властивостей сумішей. Підсиленням специфічних взаємодій між атомами Н в α -положенні хлорованого ПВХ з карбонілом 2 в ПУ можна змінювати ступінь сумішення компонентів суміші, в якій частка ПУ змінюється від 4,5 до 80 % (мас.) [39]. Для цих сумішей характерна широка область розклування, яка міститься між температурами склування компонентів. Залежність T_c від складу суміші краще описується рівнянням Гордона-Тейлора, ніж рівнянням Фокса. Зміною складу компонентів можна як інгібувати кристалізацію ПУ, так і змінювати інтенсивність β -переходу в хлорованому ПВХ, який пригнічується при вмісті 8 — 13 % (мас.) ПУ в суміші.

Наведені вище результати дослідження сумішей ПВХ—ПУ є в кінцевому рахунку наслідком впливу несумісності як компонентів в цілому, так і сегментів ПУ з фрагментами ПВХ. Нашими дослідженнями було запропоновано замінити широкий набір різноманітних складових, які звичайно забезпечують процеси пластифікації, стабілізації і модифікації фізико-механічних властивостей ПВХ, введенням уретанвмісних полімерів з іоногенними центрами. Ідея полягала в тому, щоб процеси дегідрохлорування, властиві для ПВХ, спрямувати на утворення іонних центрів шляхом протонізації третинного азоту в складі жорсткого блока ПУ, а зміною молекулярної маси та природи олігоєфірів забезпечити реалізацію вищезазначених процесів у ПВХ. Для виконання цього завдання було досліджено полімерні композиції ПВХ з ПУ 1 на основі ОТМГ, ПУ 2 на основі ОБГА і поліуретанового іономеру 3, жорсткі блоки якого містили третинний азот, здатний зв'язувати HCl з утворенням іонних центрів. Частка ПУ в суміші змінювалася від 0 до 30 % (мас.).

Модифікація ПВХ поліуретанами відкриває певні зміни фізико-механічних властивостей композицій. В ряду систем, що містять 10 % ПУ, найгіршими деформаційними властивостями відзначається композиція на основі складного полієфіру 2. Заміна його на простий 1 веде до покращення фізико-механічних властивостей композицій, а перехід до композиції на основі 3 показує, що вона відзначається фізико-механічними властивостями, адекватними стандартній ПВХ-композиції. Послідовне збільшення масової частки ПУ в суміші веде до прогресивної зміни властивостей, однак на характер цих змін має вплив здатність сегментованих ПУ до мікрофазового розподілення [32]. Це виявляється в тому, що максимально досяжні величини фізико-механічних характеристик полімерних сумішей реалізуються при 20 % (мас.) ПУ (1 і 3) і при 30 % (мас.) ПУ (2). Малокутові рентгенівські і фізико-механічні дослідження дозволили встановити, що причиною такого результату є зростаюче охоплення структури ПВХ фізичною сіткою жорстких доменів. Менша розвинутість сегрегації в ПУ (2) ($\alpha_{\text{сег}} = 0.18$), визначена великою взаємодією між гнучкими та жорсткими сегментами, обумовила необхідність збільшення масової частки ПУ у складі ПКМ. Підсилення міжмолекулярних і міжатомних взаємодій між складовими полімерних композицій відбувається при заміні ПУ (2) на ПУ (1) ($\alpha_{\text{сег}} = 0.22$) і далі поглиблення цього процесу при заміні ПУ (1) на ПУ (3) ($\alpha_{\text{сег}} = 0.36$) внаслідок втягування в процес структуроутворення іонних центрів типу $-\text{N}^+ \cdot \cdot \text{HCl}^-$.

Таким чином, було показано, що катіоноактивний ПУ може виступати як ефективний комплексний модифікатор структури і властивостей ПВХ. Зазначені закономірності характерні і для композицій ПУ-іономерів з полістиролом (ПС) [41], в якому до взаємодії з третинним аміном залучається карбоксильна група сополімера ПС з акриловою кислотою.

В ряду досліджень по створенню ієрархії взаємодій між елементами полімерних композиційних матеріалів останнім часом значну увагу привертають метали, їх оксиди і солі [44—50], оскільки природа металу і його здатність до утворення комплексів можуть вплинути як на процес синтезу самого полімеру, так і на надання йому певних функціональних властивостей. Для нас в першу чергу цікаво було дослідити процес формування системи міжмолекулярних зв'язків у полімері за участю металу і його вплив на процес структуроутворення під дією термодинамічної несумісності сегментів полімеру. Використання дисперсних металів міді та заліза, вміст яких у полімері змінювався від 0 до 5 % (мас.), показало, що у випадку міді відбувається різке ослаблення процесів мікрофазового розподілення. Дані малокутового рентгенівського розсіювання, ДСК і термомеханіки дозволили встановити, що це ослаблення спричинене координаційним впливом міді на полярні групи жорстких блоків, внаслідок чого утворюються комплекси Cu^+ -жорсткі блоки. В той же час частки заліза не руйнують просторову макрорешітку жорстких доменів, а зміни, які спостерігаються на кривих малокутового розсіювання композицій з різним вмістом заліза, дозволяють робити висновки, що частки заліза, перебуваючи в магнітному полі рухливих електричних диполів



можуть виявляти феромагнітні властивості, тобто намагнічуватися і бути джерелом зовнішнього магнітного поля за впливом на внутрішню структуру жорстких доменів.

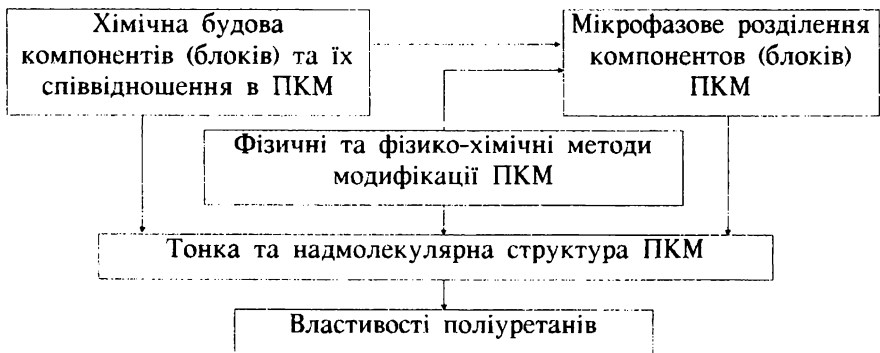
Заміна міді на її оксид, як показали дослідження, виключає можливість зв'язування карбоксильного кисню, проте складає конкуренцію йому за реалізацію водневих зв'язків з NH -групами і справляє інгібуючий вплив на процеси асоціації жорстких сегментів у домені. Зміна концентрації оксиду міді веде до процесів формування просторової макрорешітки, вузлами якої є асоціати “ CuO —жорсткі сегменти”.

Перехід до кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ показує, що його вплив на надмолекулярну структуру, а, отже, і термомеханічну поведінку ПУ, має складніший характер. Зокрема, поява іонних груп у міжмолекулярному просторі веде до розширення інтервалу склування гнучких сегментів і посиленню жорсткості ПУ-композиції. Це виявляється у зменшенні деформованості при відповідних температурах вихідного ПУ і його композиції з 0.5 % CuSO_4 . Збільшення концентрації наповнювача до 5 % обумовлює збільшення неоднорідності структури композиції, що виявляється у появі другого плато високоеластичності на термомеханічних кривих і в зміщенні кривої розсіювання рентгенівського проміння в область більших кутів.

Заміна сульфата міді на ацетат міді чи кобальта [47] відкриває можливість включити до формування структури ПКМ поряд з міжмолекулярними водневими зв'язками і іонну шшивку ПУ. Дослідження впливу ацетатів металів на процеси хімічного структурування в поліуретанах [48], а також наші останні результати для полісечовин показали, що цей процес є багатофакторним, оскільки протікає на фоні мікрофазового розділення сегментів, відмінних не лише гнучкістю, молекулярною масою, спорідненістю складових, але й насиченістю жорсткого блоку полярними групами різної природи. Підключення до асоціативних процесів

жорстких блоків іонів металів, активність яких визначається ступенем іонності їх зв'язків, потенціалом іонізації, радіусом іона і т.ін., накладає на систему ще процес формування макролігандів. Останній буде супроводжуватись перерозподілом системи міжмолекулярних водневих зв'язків. Дослідження надмолекулярної структури і діелектричної релаксації таких ПКМ показали, що іони металів як вузли зшивки є ефективними елементами структуроутворення в полімерах із слабковиявленою мікрогетерогенністю. На характер структури таких металозшитих ПУ можна спрямовано впливати як зміною кількості вузлів зшивки, так і природою діізоціаната. Температурною залежністю тангенсу діелектричних втрат було показано, що іони металів мають вплив не лише на надмолекулярну структуру полімера, але й на групову і сегментальну його релаксацію. Температурними дослідженнями впливу природи іону металу на провідність в конденсованих поліуретаносечовинах було показано, що величина струму та температурна область існування іонної провідності є керованими характеристиками.

Проблеми комплексоутворення в ПУ на основі макроциклів 18К6 за участю нітратів міді, барію, свинцю досліджувалися в роботі [46]. Показано, що катіони цих металів утворюють з макроциклами координаційні сполуки складу 1:1. Відзначено, що полімер, який містить макроцикл 18К6, виявляє підвищену селективність до нітрату свинцю. Слід відзначити спробу встановлення кореляції між структурою, властивостями і іонною провідністю поліуретансечовин, елементами структури ланцюга яких є хелатуючі макроліганди [49]. Автори досліджували вплив комплексоутворення $Cu(+2)$ і $Fe(+3)$ з макромолекулярними лігандами (дибензо-18-краун-6 ДБ18К6 або дибензо-24-краун-8 ДБ24К8), що входять до основного ланцюга сегментованих поліуретансечовин. Показано, що формування у складі макроланцюга комплексів на основі хелатуючих макролігандів вносить у процеси структуроутворення нові елементи впливу на структуру і властивості: катіони металу, заповнюючи електровід'ємні порожнини краунефірних фрагментів, послаблюють їх комплексоутворюючі властивості, а в процесі координування включаються аніони солей. Також показано, що метал-діамагнетик бере часткову участь в процесах комплексоутворення з полярними групами полімеру, тоді як метал-феромагнетик поряд з координуванням справляє і поляризуючу дію на полярні групи. Дослідження іонної провідності ПУС в конденсованому стані показало, що введення до макромолекулярного ланцюга краунефірів веде до зниження питомого опору на 4—5 порядків.



Таким чином, послідовне залучення до процесу одержання полімерних композиційних матеріалів наповнювачів, які відрізняються природою, фазовим станом, молекулярною масою, полярністю, гнучкістю і т.ін., відкриває можливість включати в створення бажаного комплексу “хімічна будова — властивості” мікрофазове розділення компонентів ПКМ. Попередні

наші дослідження, результати цитовані в [50], а також наведені вище дають підставу запропонувати діаграму, яка дозволить при створенні полімерних композиційних матеріалів урахувувати кореляційні зв'язки між чинниками, що визначають довгострокові властивості полімерних композицій.

В діаграмі показано, що поряд з визначною роллю хімічної будови компонентів та їх співвідношенням у формуванні стійкої структури та комплексу властивостей ПКМ необхідно брати до уваги мікрофазове розділення (несумісність компонентів); визначено місце та роль мікрофазового розділення, кореляційні зв'язки між елементами діаграми, що, сподіваємося, додасть достовірності в збереженні набутих властивостей полімерними композиційними матеріалами.

РЕЗЮМЕ. Изложены современные наукоёмкие принципы создания полимерных композиционных материалов. На примере полиуретаносодержащих композиционных систем показаны роль и место микрофазового разделения в формировании структуры и свойств этих композитов. Предложена диаграмма "химическое строение, состав — структура, свойства", в которой определено место явления микрофазового разделения.

SUMMARY. Modern capacious scientific principles of creation of polymer composition materials are stated in the review. The role and place of microphase separation in forming of structure and properties of polymer composition systems on the example of polyurethane-containing composition were shown. The diagram "the chemical bonding, composition — structure, property", in which the place of phenomenon of microphase separation is offered.

1. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров. -М.: Химия, 1977.
2. *Керча Ю. Ю.* // Сб. Структурные особенности полимеров. -Киев: Наук. думка, 1978. -С. 84—103.
3. *Ношей А., Мак-Грант Дж.* Блок-сополимеры. - М.: Мир, 1980.
4. *Шершнев В. А., Юловская Б. Д.* // Тез. 3-й Междунар. конф. "Наукоёмкие хим. технологии", Тверь, 11—15 сент. 1995. -Тверь, 1995. -С. 161—162.
5. *Цветков Н. С., Янчук А. Н., Марковская Р. Ф., Остапович Б. Б.* // VI Респ. конф. по высокомолекул. соед., 30 нояб.-2 дек., 1988: Тез. докл. Секц. 1. -Киев, 1988. -С. 55—56.
6. *Нестеров А. Е., Горичко В. В.* // Там же. Секц. 2. -С. 3—5.
7. *Kia H. G.* // Polym. Mater. Sci. and Eng.: Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. and Eng. Vol. 57: Spring Meet., Denver, Colo, 1987. -Washington, D. C. 1987. -P. 527—531.
8. *Kia H. G.* // Abstr. Pap., 194 th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, La, Aug. 30 Sept. 4. 1987. -Washington, (D. C.) 1987. -P. 1091.
9. *Pat. 4551498 USA / Yeater R. P., Pantone R. S., Rieck J. N.* -Publ. 051185.
10. *Tsubokawa N., Sone J.* // Int. Rubber Conf., Kyoto, Oct. 15-18, 1985. -S. 1, 1985. -P. 498—503.
11. *Chi Minn-Shong* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1981. -22, № 2. -P. 191—192.
12. *Marosi Gy., Bertalan Gy., Rusznak I., Anna P.* // Colloids and Surface. -1987. -23, № 3. -P. 185—198.
13. *Нуждина Ю. А., Шульга Л. А., Трачевский В. В., Гукалов С. П.* // XXII Всесоюз. конф. по ВМС в Алма-Ате: Тез. докл., 15-19 окт. 1985. -С. 212.
14. *Голяк И. Ю., Лузинов И. А., Федорова Е. В.* // VI Респ. конф. по ВМС 30 нояб. -2 дек. 1986. -Киев, 1986. -С. 97.
15. *Friedrich Klaus, Hess Michael, Kosfeld Robert* // Makromol. Chem. Makromol. Symp., 1988. -16. -P. 251—265.
16. *Watanabe M., Ohashi S., Sanui K., Ogata N.* // Macromolecules. -1985. -18, № 10. -P. 1945—1950.
17. *Le Nest J. F., Defendini F., Gandini A.* // J. Polym. Sours. -1987. -20, № 3-4. -P. 339—344.
18. *Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатников Ю. Н.* // Композиц. полимерн. материалы. -1987. -Вып. 35. -С. 21—26.
19. *Лебедев Е. В., Виленский В. А., Шандрук М. И.* // Там же. -1987. -Вып. 34. -С. 55—60.
20. *Шифрин В. В., Росовицкий В. Ф., Липатов Ю. С.* // Там же. -1984. -Вып. 20. -С. 25—29.
21. *Piglowski J., Laskowski V.* // Angew. Makromol. Chem. -1979. -82. -S. 157—170.
22. *Бабинков А. Г., Швецова К. Г., Бусыгина Г. И.* // Физикохимия процессов синтеза и свойства полимеров. -Горький, 1988. -P. 44—47.
23. *Coleman M. M., Hu J., Park Y., Painter P. C.* // Polymer. -1988. -29, № 9. -P. 1659—1663.
24. *Заявка 58-37019 Япония, МКИ СО8F 283/00 / И. Ситиносука, Я. Фумио.*
25. *Han J. L., Tseng S. M., Mai J. H., Hsieh K. H.* // Angew. Makromol. Chem. -1990. -182. -P. 193—203.
26. *Sahraoui S., Lataillade J. L., Pouyet J.* // Deform. Yield and Fracture Polym.: 6th Int. Conf., Cambridge, 1-4 Apr. 1985, London's. a., 79/1-79/4.
27. *Omoto M., Kusters J., Sophiea D.* // Polym. Mater. Sci. and Eng.: Proc. ACS Div. Polym. Mater.: Sci. and Eng. Vol. 58. 3rd chem. Congr. N. Amer., Toronto, June, 1988. -Washington (D. C.), 1988. -P. 884—888.
28. *Zheng Yaguo, Zhou Hong* // J. China Text. Univ. -1988. -14, № 5. -P. 35—42.

29. *Самойленко Л. Н., Благова С. П., Страхов С. В., Цветкова Л. В.* // Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и сырье для них: Тез. докл. конф. 15—17 окт. 1984, Владимир, 1984. -С. 78—79.
30. *Летуновский М. П., Макаров А. С., Кулезнев В. Н., Уткин А. Н.* // Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и сырье для них: Тез. докл. конф. 17-21 окт. 1988, Суздаль, 1988. -С. 94.
31. *Sun Tong, Chen Dajun, Zhou Hanxin* // J. China Text. Univ. 1988. -5, № 1. -Р. 1—7.
32. *Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Яковенко А. Г.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1987. -№ 3. -С. 38—40.
33. *Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Штомпель В. И.* // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 11. -С. 1202—1209.
34. *Виленский В. А., Шаповал Р. Л., Ордынская Т. М.* // Пласт. массы. -1981. -№ 10. -С. 21—23.
35. *Шилов В. В., Близнюк В. Н., Летуновский М. П., Липатов Ю. С.* // Механика композит. материалов. -1988. -№ 2. -С. 195—200.
36. *Xiao F., Shen D., Zhang X.* // Polymer. -1987. -28, № 13. -Р. 2335—2345.
37. *Gilford K. R., Moore D. R., Peerson R. G.* // Plast. and Rubber, Mather. and Appl. -1980. -5, № 4. -Р. 161—164.
38. *Garsia D.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1986. -27, № 1. -Р. 259—260.
39. *Бабинков А. Г., Рабинович И. Б., Бусыгина Г. И., Малинин Л. Н.* // Термодинамика органич. соединений. -Горький, 1982. -С. 99—102.
40. *Hsien K. H., Chou L. M., Chiang Y. C.* // Polym. J. -1989. -21, № 1. -Р. 1—10.
41. *Вдовин Н. А.* // Каучук и резина. -1989, № 2. -Р. 43—44.
42. *Остапова Е. С., Альтшулер Г. Н.* // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тез. докл. VI Междунар. конф. 10—12 окт. 1995, Иваново, 1995. -С. 168.
43. *Mukul Biswas, Amit Mukherjee* // Indian J. Technol. -1993. -31, № 4-6. -Р. 393—399.
44. *Виленский В. А., Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. и др.* // Укр. хим. журн. -60, № 10. -С. 723—727.
45. *Штомпель В. И., Виленский В. А., Керча Ю. Ю. и др.* // Там же. -1995. -61, № 2. -С. 53—58.
46. *Помогайло А. Д., Уфлянд Н. Е., Вайнштейн А. Д.* // Успехи химии. -1995. -64, № 9. -Р. 913—934.
47. *Липатов Ю. С., Косянчук Л. Ф., Виленский В. А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -38, № 7. -Р. 1110—1115.
48. *Виленский В. А., Липатов Ю. С., Косянчук Л. Ф., Гончаренко Л. А.* // Там же. -38, № 11. -С. 1—5.
49. *Виленский В. А., Гончаренко Л. А., Керча Ю. Ю., Штомпель В. И.* // Там же. -1996. -38, № 11. -С. 1341—1346.
50. *Виленский В. А.* Связь микрофазового разделения в полиуретанах и полиуретановых иономеров со строением и составом жестких и гибких сегментов: Дис. ... д-ра хим. наук. -1991.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 29.01.97

УДК 541.64:536.7

В. В. Горічко, Н. П. Гудима, О. А. Нестеров

НИЖНЯ КРИТИЧНА ТЕМПЕРАТУРА ЗМІШУВАННЯ І ЕВТЕКТИКА В СУМІШАХ ОЛІГОЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ І ОЛІГОЕТИЛЕНГЛІКОЛЬДАДИПНАТУ

Методами світлорозсіювання і оберненої газової хроматографії (ОГХ) у сумішах олігоетиленгліколю і олігоетиленглікольдадипнату, що кристалізуються, виявлено нижню критичну температуру змішування (НКТЗ) і евтектику. При цьому спостерігались дві НКТЗ в областях малого вмісту одного із компонентів суміші. НКТЗ виявлено також і для сумішей олігомергомолів етиленгліколю. Продемонстровано можливість використання методу ОГХ для отримання фазових діаграм для сумішей полімергомолів.

На відміну від сумішей гомополімерів з високими молекулярними масами, для яких типовими є нижня критична температура змішування (НКТЗ), або обидві, НКТЗ і верхня критична температура змішування

© В. В. Горічко, Н. П. Гудима, О. А. Нестеров, 1997