

На правах рукописи

Лигидов Мухамед Хусенович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ СОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ
И РАЗРАБОТКА СВЯЗУЮЩИХ РАБОЧИХ СЛОЕВ
НОСИТЕЛЕЙ МАГНИТНОЙ ИНФОРМАЦИИ**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**



Нальчик – 2003

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова.

Научный консультант:	доктор химических наук, профессор Микитаев Абдулах Казбулатович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Прут Эдуард Вениаминович доктор химических наук, профессор Русанов Александр Львович доктор химических наук, профессор Киреев Вячеслав Васильевич
Ведущая организация	институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Защита диссертации состоится "24" октября 2003 в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета.

Автореферат разослан "23" августа 2003 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



Малкандуев Ю.А.

2003-А
14622

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полимерные материалы и изделия из них находят все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Так как изделия из полимеров и композиций на их основе эксплуатируются в широком диапазоне температур, давлений, скоростей нагружения и т.п., то исследование вязкоупругих и деформационных свойств этих материалов в зависимости от указанных параметров представляет актуальную задачу. В различных изделиях используются, как правило, не чистые полимеры, а всевозможные их смеси, модифицированные наполнителями и пластификаторами. Компоненты такой полимерной системы взаимодействуют между собой, что, несомненно, отражается на характере молекулярной подвижности и влияет на макроскопические характеристики. Если заранее знать характер такого взаимодействия при введении того или иного компонента, то можно рекомендовать рецептуру (состав) соответствующей смеси для получения материала с требуемыми свойствами. В последнее время пристальное внимание уделяется исследованию влияния физического структурирования на процессы получения и свойства сетчатых полимеров. Образование лабильной физической сетки силами межмолекулярного взаимодействия приводит не только к необычной диаграмме релаксационных состояний реагирующей системы, но и существенно влияет на реологические и кинетические закономерности формирования сетчатой структуры и на свойства полученных полимеров. С этой точки зрения актуальность темы выбранного исследования представляется несомненной, отвечающей современным требованиям промышленности и развитию представлений о процессах, протекающих в полимерах и их смесях при формировании сетчатой структуры.

Цель работы состоит в изучении механизмов формирования надмолекулярной структуры полимеров сетчатого строения, образованной силами взаимодействия как химической, так и физической природы на примере модельных полимеров и их смесей как дивиниловых эластомеров, полиуретана и полигидроксифира, эпоксиноволачной и фенолформальдегидной смол и установлении влияния регулярности цепи, присутствия активного наполнителя и условий формирования пространственной сетки на свойства полимеров и их смесей для создания носителей магнитной информации с высокими эксплуатационными характеристиками.



Научная новизна связана с тем, что в диссертационной работе впервые всесторонне изучены молекулярные механизмы формирования флуктуационной сетки в каучуках разной регулярности макроцепей и их совместимых смесях. Установлено влияние сажевых наполнителей на характер релаксационных спектров каучукоподобных полимерных материалов. Изучено влияние плотности пространственной вулканизационной сетки каучуков на образование кластеров, которые в определенных условиях проявляют себя как самостоятельные кинетические единицы.

В данной работе впервые методом вынужденных нерезонансных колебаний изучен процесс кристаллизации и плавления стереорегулярных эластомеров. Предложена методика определения параметров кинетики кристаллизации эластомеров указанным методом.

Впервые изучена тонкая структура релаксационных спектров смесей дивиниловых эластомеров. Показано, что в термодинамически совместимых смесях эластомеров формируется единая молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси. Узлами такой пространственной сетки служат надмолекулярные структуры-кластеры, образованные сегментами и участками цепей компонентов смеси.

В результате проведенных работ разработаны новые полимерные композиционные материалы на основе смесей полиуретана и полигидроксифира. Оптимизирован состав данной смеси полимеров и подобрана смесь растворителей, которая по своему термодинамическому качеству позволяет реализовать специфические свойства каждого из компонентов. Предлагаемый состав смеси и разработанная на ее основе рецептура магнитного лака для получения магнитных носителей информации защищены авторским свидетельством на изобретение.

Установленные закономерности формирования сетчатой структуры в ненаполненных и наполненных смесях эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол позволили предложить неизотермический режим формирования структуры рабочего слоя носителей магнитной информации с высокими физико-механическими и эксплуатационными показателями.

Практическая значимость данной работы обуславливается результатами, которые получены в ходе проведенного исследования. В частности, можно считать, что использование методов релаксационной спектроскопии и расчет спектров времен релаксации позволяет описывать целый ряд макроскопических характеристик полимерных материалов, т.е. эти методы можно рекомендовать в качестве основных при изучении свойств полимерных материалов. Кроме того, следует отметить практическую важность установления корреляции меж-

ду дискретными и непрерывными спектрами, с одной стороны, и между спектрами внутреннего трения и спектрами времен релаксации - с другой. Такой результат позволяет непосредственно интерпретировать экспериментальные данные в рамках молекулярных представлений, что дает возможность не только устанавливать различный тип молекулярной подвижности, но и подтвердить существование разных видов надмолекулярной организации. Большое практическое значение имеет установление влияния наполнителей на подвижность различных кинетических единиц. Хотя интуитивно и качественно такие представления развивались, но впервые в этой работе экспериментально подтверждено действие наполнителей на конкретные молекулярные процессы. Так как в настоящее время в промышленности все более широкое применение находят полимерные материалы, состоящие из двух и более полимерных компонентов для обеспечения возможности получения материала с требуемыми характеристиками, то изучение таких композиций представляет практически важную задачу. В данной диссертационной работе подробно исследованы механические свойства композиций, причем концентрация компонентов менялась в пределах от 0 до 100 %, что позволило выбрать оптимальный состав при рекомендации рецептуры смеси.

Решена важная научно-техническая проблема – разработка новых полимер-полимерных композиционных материалов на основе совместимых пар смесей полимеров (дивиниловых эластомеров СКД и СКБ, полиуретана и полигидроксиэфира, эпоксиноволачной и фенолформальдегидной смол), пригодных в качестве связующих и клеев с высокими адгезионными свойствами. Проведенные в НПО "Полимер" испытания подтвердили их пригодность для производства гибких и жестких магнитных дисков и др. изделий, не уступающих по своим характеристикам лучшим маркам зарубежных аналогов.

На защиту выносятся:

- результаты по обнаружению и изучению тонкой структуры релаксационных спектров нерегулярных, стереорегулярных, наполненных и ненаполненных эластомеров и их смесей;
- установленный механизм образования упорядоченных микрообластей (кластеров) в гибкоцепных полимерах и их смесях;
- результаты по применению метода вынужденных нерезонансных колебаний к изучению процесса кристаллизации и плавления стереорегулярных эластомеров, а также предложенная методика определения параметров кинетики кристаллизации указанным методом;
- физико-химические свойства новых композиционных материалов на основе смесей полиуретана и полигидроксиэфира, используе-

мых в качестве клеев с высокими адгезионными свойствами и связующих рабочих слоев гибких магнитных дисков и магнитных лент;

- закономерности формирования сетчатой структуры смеси полиуретана и полигидроксизэфира в зависимости от природы низкомолекулярных добавок, наполнителя и условий протекания процесса;

- результаты исследования свойств смесей эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол в растворе и пленках;

- закономерности процессов структурообразования в смеси эпоксиноволачной и фенолформальдегидной смол при ее отверждении в зависимости от влияния наполнителя и температурно-временных условий протекания процесса.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на семинаре-совещании "Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов (Москва, 1979), III семинаре по термовязкоупругости эластомеров (Краснодар, 1980), VII Всесоюзной конференции "Механизмы релаксационных явлений в твердых телах" (Воронеж, 1980), Республиканской конференции "Применение полимерных материалов в народном хозяйстве" (Нальчик, 1980), научном совещании "Физические свойства полимерных материалов и их прогнозирование" (Москва, 1981), научном совещании по релаксационным явлениям в полимерах (Москва, 1982), Всесоюзной конференции "Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов" (Кутаиси, 1982), II региональной конференции "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству" (Грозный, 1989), VI Всесоюзном координационном совещании по спектроскопии полимеров (Минск, 1989), IV Всесоюзной конференции по химии и физико-химии олигомеров (Нальчик, 1990), III региональной конференции "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству" (Нальчик, 1991); научно-технической конференции по естественным наукам (Нальчик, 1991), научно-практической конференции "Актуальные проблемы химии, биологии и экологии в Кабардино-Балкарии" (Нальчик, 1997), международной научно-технической конференции "Новые материалы и технологии на рубеже веков" (Пенза, 2000).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 55 работ, из которых 24 статьи и 4 авторских свидетельства на изобретение.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, библиографии и приложений.

Работа изложена на 298 страницах машинописного текста, содержит 85 рисунков, 28 таблиц и список литературы из 311 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен анализ работ, посвященных экспериментальному изучению структуры и релаксационных свойств ненаполненных и модифицированных некристаллических полимеров и их смесей, а также закономерностей формирования пространственной химической сетки в отверждаемых полимерных системах.

Особенности строения и большой набор структурных элементов, отличающихся своими размерами и подвижностью, приводит к существованию у эластомеров и их смесей широкого релаксационного спектра. Для сшитого ненаполненного эластомера общий процесс релаксации состоит из процессов физической и химической релаксации. Процесс физической релаксации в свою очередь состоит из групп быстрой (γ' -, γ -, β -, α -процессы) и медленной (λ -, δ -процессы) стадий релаксации. Процессы первой группы обусловлены подвижностью боковых заместителей макромолекул и отдельных ее участков намного меньших, чем сегменты полимерной цепи, и наблюдаются при частотах ≤ 1 Гц в стеклообразном состоянии.

Подвижность свободных сегментов при переходе эластомеров из стеклообразного в высокоэластическое состояние обуславливает существование α -процесса.

На проявление релаксационных переходов в высокоэластическом состоянии было указано Шнидером и Вольфом еще в 1953 году. На температурной зависимости логарифмического декремента затухания свободных колебаний для бутилкаучука ими были обнаружены два процесса выше области стеклования. Вторичные релаксационные переходы позже были описаны в некоторых работах отечественных и зарубежных авторов.

Эти релаксационные переходы часто объясняют перемещением макромолекул как целого, или существованием узлов сетки в виде механических зацеплений и перекрестов в системе перепутанных макромолекул. По Бойеру релаксационные переходы в высокоэластическом состоянии обусловлены переходом полимера из одного жидко-структурного состояния в другое. Бартенев с сотрудниками связывал эти процессы (λ -процессы) с подвижностью микроблоков надмолекулярной структуры.

При высоких температурах в сшитых эластомерах наблюдается процесс δ -релаксации, связанный с подвижностью (разрушением) узлов химической пространственной сетки.

В наполненных эластомерах кроме указанных процессов наблюдаются релаксационные переходы, связанные с разрушением су-

перструктуры, образованной частицами активного наполнителя (ф-процесс) и подвижностью сегментов в адсорбционных слоях полимера на поверхности частиц наполнителя (α' -процесс).

В настоящее время процессы быстрой стадии физической релаксации изучены более подробно, чем процессы медленной стадии. Обнаруженные методом релаксации напряжения λ -процессы на спектрах времен релаксации являются во многом дискуссионными. Их существование не подтверждено другими методами исследования. Только всесторонние исследования релаксационных переходов каучукоподобных полимерных материалов разного строения с различной плотностью пространственной сетки методами, дающими перекрывающуюся картину, позволят правильно представить сущность протекающих в полимерах молекулярных процессов и оценить их вклад в формирование структуры и свойств как отдельных эластомеров так и их смесей.

В отверждающихся полимерных системах кроме флуктуационной физической сетки формируется химическая пространственная сетка. В зависимости от физического состояния, свойства сетчатых полимеров определяются проявлением различных форм молекулярной подвижности. Если в стеклообразном состоянии свойства сетчатых полимеров зависят от соотношения плотности химической и физической сеток, то в высокоэластическом состоянии их свойства в основном определяются параметрами химической сетки, ее дефектностью и неоднородностью.

В настоящее время отсутствуют общепринятые представления о структурных превращениях при отверждении термореактивных смол. Специфические свойства этих систем в соответствии с различными моделями строения пространственно-сетчатых полимеров обычно связывают с образованием сплошной пространственной сетки как ковалентными, так и ван-дер-ваальсовыми и водородными связями.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось изучение механизмов формирования структуры полимеров сетчатого строения, образованной связями различной природы на примере модельных полимеров и их смесей таких как дивиниловые эластомеры СКБ и СКД, полиуретан и полигидроксифир, эпоксиноволачная и фенолформальдегидная смолы, для достижения которой были поставлены следующие задачи:

– прецизионное определение механических потерь при низких частотах ($\nu \leq 1$ Гц) и сопоставление спектров внутреннего трения со спектрами, полученными из изотерм релаксации напряжения на примере дивиниловых эластомеров СКД и СКБ, а также их смесей;

– установление влияния степени поперечного сшивания эластомеров на релаксационные процессы, протекающие в области развитого высокоэластического состояния;

– применение методов релаксационной спектроскопии к исследованию релаксационных переходов в смесях дивиниловых эластомеров;

– применение метода радиотермолюминесценции (РТЛ) для подтверждения как термодинамической совместимости эластомеров СКД и СКБ, так и существования вторичных релаксационных переходов выше температуры стеклования;

– исследование совместимости системы полиуретан-полигидроксизфир в растворе и пленке;

– установление влияния низкомолекулярных добавок на совместимость композиции полиуретан–полигидроксизфир;

– изучение адсорбционной способности компонентов композиции на поверхность высокодисперсного порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;

– изучение кинетики отверждения композиции полиуретан–полигидроксизфир триизоцианатом марки ТТ-75 при различных температурно-временных режимах и установление их влияния на закономерности формирования химической и физической структуры композиции;

– формирование оптимальной химической и физической структуры смеси выбором температурно-временных условий отверждения, термодинамического качества растворяющей среды и влажности воздуха;

– изучение реологических свойств разбавленных и концентрированных растворов эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол и их смесей;

– исследование закономерностей формирования сетчатой структуры в смесях эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол;

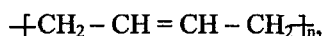
– установление влияния наполнителя на процессы структурообразования при отверждении смесей эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол.

Во второй главе дана краткая характеристика объектов исследования.

В качестве объектов исследования были взяты:

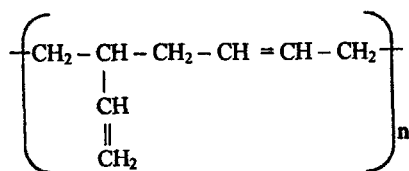
– вулканизаты на основе синтетических бутадиеновых каучуков СКД и СКБ, отличающиеся регулярностью цепей.

Стереорегулярный СКД, структурная формула которого



синтезирован с применением никелевого катализатора и содержит звенья бутадиена конфигурации 1,4-цис (95 %), 1,4-транс (~ 3 %) и 1,2 (~ 2 %).

Нерегулярный натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) со структурной формулой:



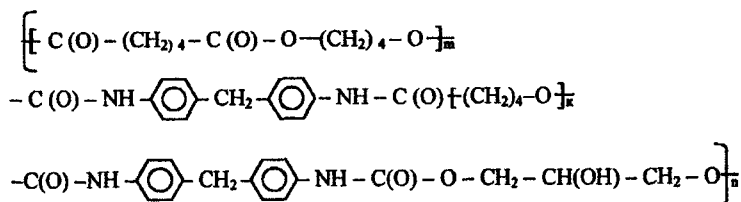
содержит звенья бутадиена конфигурации 1,4 (~ 34 %) и 1,2 (~ 66 %).

Молекулярно-массовое распределение у СКБ более широкое, чем у стереорегулярного СКД. Среднечисленная молекулярная масса лежит в пределах 80000-135000 (для СКД) и 85000-200000 (для СКБ).

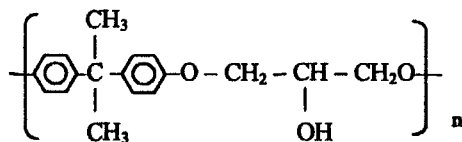
Поперечное сшивание эластомеров осуществлялось введением серы в количествах: 0,5 масс. ч.; 1 масс. ч. и 2 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. В качестве активного наполнителя использовалась сажа ПМ-100, полученная в турбулентном пламени из жидкого сырья (масло), с удельной поверхностью 100 м²/г.

Смеси резин, также как и вулканизаты каучуков, готовились на вальцах при комнатной температуре с последующей вулканизацией при 416 К под давлением 9,81 МПа.

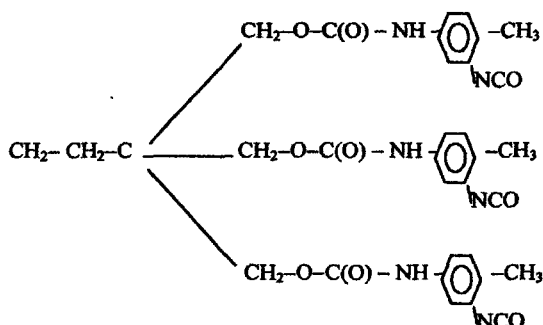
-термопластичный полиуретан (ПУ) с молекулярной массой $M_{\text{пр}} = 55000$, полученный из олигобутиленгликолядипината, политетраметиленоксида, глицерина и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с общей формулой:



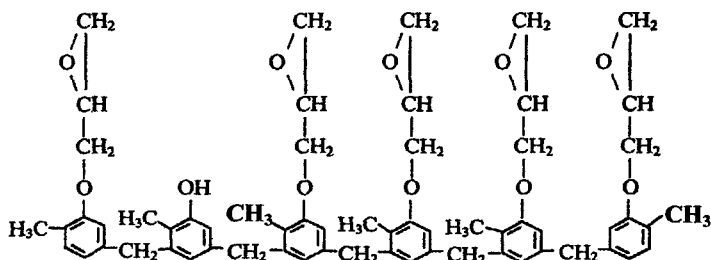
и полигидроксизфир (ПГЭ) с молекулярной массой 40000:



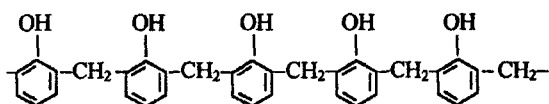
В качестве отвердителя – триизоцианат (смесь аддукта 2,4-толуилендиизоцианата с триметиленпропаном):



Эпоксिनволачная смола (на основе крезолформальдегидной смолы) общей формулы:



и фенолформальдегидная новолачная смола



В качестве наполнителя рабочих слоев носителей магнитной информации (гибких и жестких магнитных дисков, полимерной матрицей рабочих слоев которых служат смеси полиуретан-полигидроксизфир и эпоксिनволачная смола – фенолформальдегидная смола, соответственно) использованы магнитные порошки марки МП-1 и ЛКН-М. Эти порошки производятся по стандартной технологии из FeSO_4 . Частицы порошка ЛКН-М отличаются более совершенной структурой и способностью к диспергированию. Размеры частиц порошков составляют $0,2 + 2$ мкм с удельной поверхностью $(16\text{--}19) \text{ м}^2/\text{г}$ (МП-1) и $(18\text{--}24) \text{ м}^2/\text{г}$ (ЛКН-М).

Третья глава посвящена изучению механизмов кинетических переходов в нерегулярных (СКБ) и стереорегулярных (СКД) дивиниловых эластомерах и их смесях.

Анализ непрерывных и дискретных спектров времен релаксации исследуемых эластомеров, рассчитанных из длительных изотерм релаксации напряжения (от 1 до 10^5 с) графоаналитическим методом Тобольского-Мураками и по формуле первого приближения Шварцля и Ставермана показывает, что процесс медленной стадии физической релаксации состоит из ряда элементарных процессов.

Об этом свидетельствует наличие на непрерывных спектрах времен релаксации максимумов, соответствующих релаксационным переходам (рис. 1).

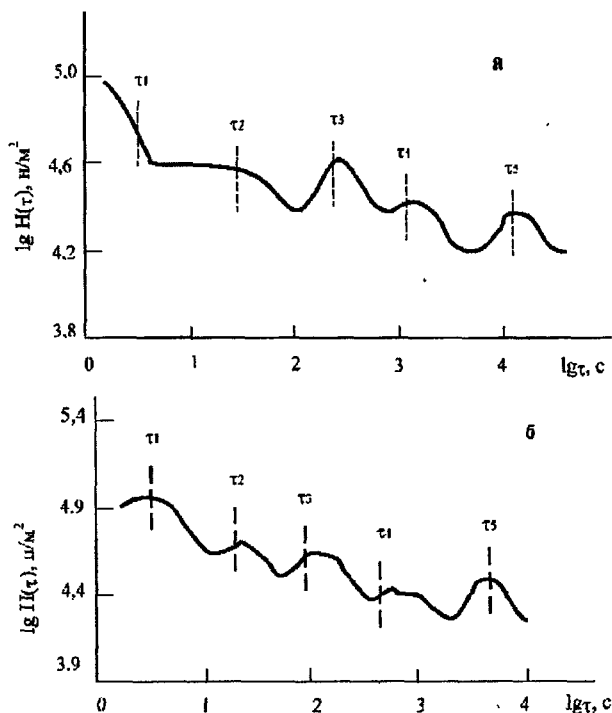


Рис. 1. Непрерывные и дискретные спектры времен медленной стадии физической релаксации эластомеров СКБ (а) и СКД (б) при 293К. $\epsilon = 50$ %

Каждый из этих релаксационных переходов обусловлен определенным процессом, характеризуемым своим наиболее вероятным временем релаксации τ_i (временем, соответствующем максимуму на непрерывном спектре), связанным с энергией активации элементарных процессов U_i формулой:

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT) \quad (1)$$

Для выявления механизмов указанных элементарных процессов из угла наклона прямых в координатах $\lg \tau_i$ от обратной температуры $1/T$ были определены их энергии активации U_i и предэкспоненциальные множители B_i .

Оказалось, что энергии активации этих элементарных процессов, из которых состоит процесс медленной стадии физической релаксации исследуемых эластомеров, совпадают и имеют одно и то же значение (~ 27 кДж/моль), в то время как предэкспоненциальные множители B_i различаются на порядок.

Согласно работам Бартенева такие релаксационные процессы (λ -процессы) связаны с подвижностью упорядоченных микрообластей (разрушением и образованием кластеров), являющихся узлами флуктуационной молекулярной сетки.

Сопоставление энергии активации этих процессов с энергией активации вязкого течения эластомеров СКБ и СКД показало, что данные величины одного порядка. Это указывает на сходство природы различных релаксационных процессов, т.е., что они связаны с подвижностью одних и тех же кинетических единиц – сегментов.

В наполненных эластомерах СКБ и СКД, кроме указанных переходов обнаруживаются два релаксационных процесса с энергиями активации, отличающимися от энергии активации λ -процессов и обусловленные подвижностью сегментов в адсорбционных слоях полимера на активном наполнителе (α' -процесс) и разрушением сажевой структуры (ϕ -процесс). Установлено, что введение активного наполнителя не влияет на величину энергии активации указанных λ -процессов.

Для идентификации релаксационных процессов, полученных из данных релаксации напряжения, проводились исследования динамических механических свойств эластомеров СКБ и СКД. Наличие различных структурных элементов и связанных с ними релаксационных механизмов приводит к проявлению максимумов на температурной зависимости коэффициента механических потерь. При этом каждому максимуму соот-

ветствуют наиболее вероятные значения температуры и времени релаксации. Последнее и должно быть сопоставлено с соответствующим временем релаксации из дискретного спектра.

На рис. 2 представлены спектры внутреннего трения ненаполненных эластомеров СКБ (1) и СКД (2) с содержанием 0,5 масс. ч. серы при частоте $\nu = 2,3 \cdot 10^{-1}$ Гц. Анализ температурной зависимости коэффициента механических потерь α показывает, что процессу перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние соответствуют ярко выраженные α -максимумы, связанные с кооперативной сегментальной подвижностью в неупорядоченной части каучуков. При этом регулярность строения цепей макромолекул сильно отражается на положении этой области релаксации на шкале температур. У стереорегулярного эластомера СКД эта область проявляется на 70 К ниже, чем у нерегулярного СКБ. При этом наблюдается расщепление α -максимума СКД, обусловленного наличием кристаллитов в охлажденном образце.

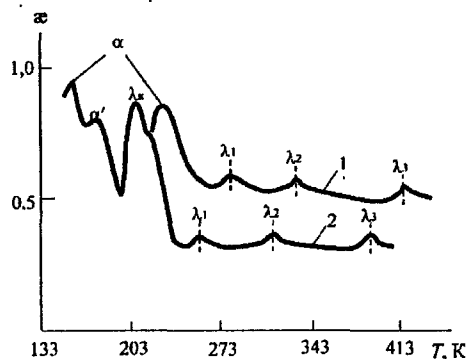


Рис. 2. Спектр внутреннего трения эластомеров СКБ (1) и СКД (2) при частоте $\nu=2,3 \cdot 10^{-1}$ Гц

Процессу кристаллизации и плавления стереорегулярного СКД соответствует максимум λ_x на рис. 2 (кривая 2). Увеличение его высоты и смещение в сторону низких температур с уменьшением степени поперечного сшивания объясняется тем, что цепи в этом случае менее напряжены.

Образование густой пространственной сетки химических связей при введении в СКД 2-х масс. ч. серы препятствует процессу кристал-

лизации и максимум λ_k практически исчезает. Исчезает при этом и мультиплетность α -процесса.

В наполненных эластомерах СКД область кристаллизации смещается в сторону высоких температур, так как частицы активного наполнителя служат дополнительными центрами зародышеобразования.

Выше области стеклования для нерегулярного эластомера СКБ и выше области кристаллизации, для стереорегулярного СКД, на фон механических потерь в области высокоэластического плато накладываются несколько размытых максимумов.

Для выяснения природы этих максимумов на спектре внутреннего трения из формулы (1) и условия для максимума механических потерь

$$\omega\tau = c, \quad (2)$$

где $c = 1$ для мелкомасштабных движений, а для сегментального и крупномасштабных движений $c = 10$, по данным релаксации напряжения были рассчитаны температуры, при которых должны проявляться отдельные элементарные релаксационные переходы, образующие релаксационный спектр процесса медленной стадии физической релаксации. Оказалось, что расчетные значения температур удовлетворительно совпадают с максимумами на спектре внутреннего трения. Рассчитанные по смещению максимумов с изменением частоты механического воздействия по формуле

$$U = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{\omega_2}{\omega_1} \quad (3)$$

энергии активации этих переходов оказались равными ~ 27 кДж/моль. Совпадение значений энергий активации релаксационных процессов, обнаруженных статическим и динамическим методами указывает на их идентичность.

При изучении влияния степени поперечного сшивания на спектр времен физической релаксации дивиниловых эластомеров СКБ и СКД установлено, что повышение густоты пространственной вулканизационной сетки затрудняет образование упорядоченных микрообластей. В стереорегулярных эластомерах СКД это приводит к сужению релаксационного спектра. При этом размеры кластеров несколько уменьшаются, так как ухудшаются условия для агрегации сегментов макромолекул в микроблоки надмолекулярной структуры. В нерегулярных эластомерах СКБ кластеры являются более крупными образованиями, нежели в стереорегулярных СКД (см. табл. 1).

Таблица 1

Энергия активации U_i и предэкспоненциальные коэффициенты B_i процессов λ -релаксации

Релаксационные процессы Полимеры	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
СКБ B_i , с	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
СКД B_i , с	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$
U_i , кДж/моль	27	27	27	27	27

Исследования методом радиотермоллюминесценции смесей дивиниловых эластомеров СКБ и СКД при различных соотношениях компонентов показали, что они являются совместимыми. Об этом свидетельствует наличие одного максимума РТЛ при температуре стеклования смеси, положение которого меняется при изменении соотношения компонентов. Обнаруженные для всех концентраций (от 0 до 100 %) вторичные максимумы (выше T_g), по-видимому, связаны с процессами λ -релаксации (рис. 3). Представленные результаты можно объяснить, используя кластерную модель. При низкотемпературном (ниже T_g каучука) облучении полимеров происходит стабилизация электронов в ловушках, которыми являются дефекты их структуры. Рекомбинация зарядов, приводящая к люминесценции облученного полимера, осуществляется за счет размораживания теплового движения кинетических единиц, на которых находятся электронные ловушки или центры свечения. При постепенном нагреве сначала происходит размораживание сегментов в неупорядоченной части каучука (α -процесс), затем распад кластеров (λ -процессы). В обоих случаях происходит высвобождение захваченных электронов, т.е. свечение. Но содержание (об. %) упорядоченных микроблоков незначительно по сравнению с неупорядоченной частью каучука. Поэтому максимумы на кривых РТЛ, связанные с α -процессами (рис. 3) выражены намного ярче вторичных максимумов, связанных с λ -процессами. Изменение содержания в смеси эластомера СКБ от 0 до 100 % приводит к смещению T_g от 163 К до 210 К с небольшим отрицательным отклонением от аддитивности, что свидетельствует о полной термодинамической совместимости исследуемой смеси. Уширение и увеличение высот вторичных максимумов, при этом, без изменения температурной области проявления их свидетельствует о том, что ловушки или активные центры, аннигилирующие в этой области температур можно отнести к подвижности одних и тех же структурных единиц, энергии активации которых не отличаются.

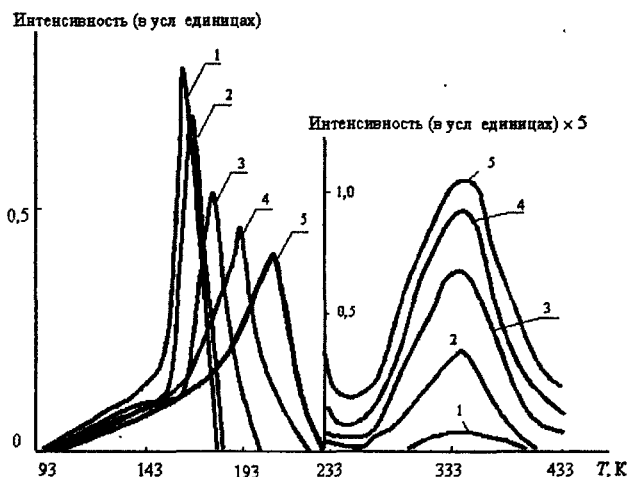


Рис. 3. Кривые РТЛ каучуков СКД (1), СКБ (5) и их смесей при соотношении компонентов по массе 80:20 (2), 50:50 (3) и 20:80 (4)

Динамические механические испытания совместимой смеси дивиниловых каучуков, приготовленной с добавлением вулканизирующей группы, показали, что на температурной зависимости коэффициента механических потерь проявляется одна область α -релаксации, занимающая промежуточное положение относительно температур механического стеклования исходных компонентов. Для идентификации максимумов, накладываемых на фон механических потерь выше T_g из изотермических кривых релаксации напряжения были рассчитаны непрерывные и дискретные спектры времен релаксации, которые показывают, что процесс медленной стадии физической релаксации смеси раскладывается на пять элементарных процессов с одинаковой энергией активации (~ 27 кДж/моль), совпадающей с энергией активации λ -процессов, протекающих в исходных эластомерах СКД и СКБ. Рассчитанные температуры, при которых реализуются эти элементарные процессы, удовлетворительно совпадают с максимумами на спектре внутреннего трения. Расчет значений их энергий активации по формуле (3) также дает ~ 27 кДж/моль.

Все это говорит о том, что в случае совместимых смесей образуется единая молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси. Узлами этой флуктуационной сетки служат микроблоки (кластеры) надмолекулярной структуры смеси, образованные сегментами исходных эластомеров.

В четвертой главе приведены результаты исследований совместимости полиуретана и полигидроксифира в зависимости от термодинамического качества растворяющей среды в растворе и пленках.

В связи с тем, что в настоящее время не существует однозначного критерия совместимости полимеров в растворе, нами была изучена совместимость указанных систем методами вискозиметрии и турбидиметрии. Растворяющими средами были выбраны: циклогексанон (ЦГ), циклогексанон:метилэтилкетон (МЭК)-1:1 (ЦМ), циклогексанон:метилэтилкетон:толуол (Т) = 3:1:1 и ЦГ:МЭК:Т = 2:1:1.

Термодинамическое качество растворяющей среды оценивали по величине характеристической вязкости $[\eta]$. Чем лучше растворитель, тем больше набухает в нем макромолекулярный клубок и тем больше $[\eta]$. Как видно из рис. 4, в смеси растворителей ЦМ во всем концентрационном интервале для композиции ПУ:ПГЭ справедливо правило аддитивности весовых составляющих характеристических вязкостей чистых компонентов. Такое изменение свидетельствует о том, что данным полимерам свойственно хорошо растворяться в смеси без образования агрегированных частиц. Значения $[\eta]$ в этой системе растворителей наименьшие, что свидетельствует о том, что ЦМ является наиболее близким к θ -растворителю для композиции ПУ:ПГЭ.

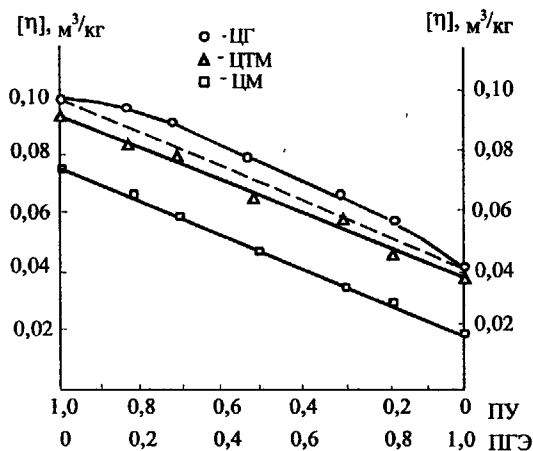


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ растворов смеси ПУ:ПГЭ от их соотношения в разных растворителях

Метод турбидиметрического титрования, который является экспресс-методом для оценки молекулярно-массового распределения (ММР) был использован для оптимизации состава смеси и подбора оптимального термодинамического качества растворяющей среды. Различный характер кривых ММР одних и тех же полимеров в разных растворителях можно объяснить специфическим взаимодействием молекул растворителя с макромолекулами полимеров. Во всех типах растворителей для смесей ПУ и ПГЭ при соотношении компонентов 80:20 и 70:30 кривые ММР являются унимодальными (рис. 5), но более узкая кривая распределения характерна для композиции с соотношением компонентов 70:30 в ЦМ. Принимая во внимание, что унимодальность кривой ММР предполагает более однородную структуру, а это, в свою очередь, благоприятно влияет на комплекс физико-механических свойств полимеров, на основе полученных результатов можно предположить, что композиция ПУ:ПГЭ совместима во всем концентрационном интервале, а оптимальным является состав с соотношением компонентов 70:30.

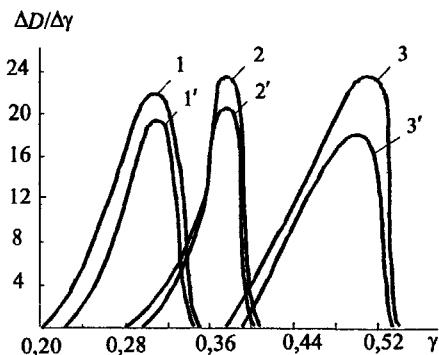


Рис. 5. Полидисперсность композиции ПУ:ПГЭ при соотношениях компонентов: 80:20 (1-3) и 70:30 (1'-3') в различных растворителях: 1,1' - ЦТМ; 2,2' - ЦМ; 3,3' - ЦГ

Введение в ЦГ растворителя МЭК (в котором полиуретан и полигидроксиэфир не растворяются, а только набухают) приводит к уменьшению прочностных характеристик пленок, сформированных из смеси растворителей ЦМ из-за ухудшения термодинамического качества растворяющей среды. Добавление толуола в эту смесь создает

специфическое взаимодействие между полярными группами полимеров и молекулами растворителя, приводящее к повышению механических свойств пленок.

Подбор наиболее эффективных низкомолекулярных добавок и оптимизация их количества является одним из главных этапов при разработке полимерной композиции для получения носителей магнитной записи.

Для исследуемой смеси ПУ:ПГЭ в качестве пластификаторов использовались бутилстеарат (БСТ), дилауратбутандиола (ДЛБД), смеси лауриновой кислоты с парфюмерным маслом при соотношении компонентов 70:30 (ЛПМ-70) и 90:10 (ЛПМ-90), смесь миристиновой кислоты с парфюмерным маслом в соотношении 90:10 (МПМ) и октофторамиловый эфир лауриновой кислоты. Концентрация низкомолекулярных добавок варьировалась в пределах от 1,0 до 10,0 масс. ч. на 100 масс. ч. смеси полимеров. Эффективность пластификаторов оценивали по характеру изменения релаксационных переходов температуры стеклования T_g и температуры текучести T_f смеси методом диэлектрической релаксации. Оптимальное количество пластификатора определяли по максимуму разности $T_f - T_g$.

Оказалось, что все исследованные пластифицирующие низкомолекулярные добавки ограниченно совмещаются с полимерной смесью. Причем, концентрации пластификаторов, соответствующих равновесному пределу совместимости для них, различны и располагаются в ряду: БСТ, ДЛБД, эфир, ЛПМ-70, МПМ-90, ЛПМ-90.

Как видно из таблицы 2, чем ближе параметр растворимости низкомолекулярных пластификаторов к параметру растворимости смеси ПУ:ПГЭ, тем выше предел равновесной совместимости.

Таблица 2

Оптимальные концентрации пластификаторов

	ПУ:ПГЭ	БСТ	ДЛБД	ЛПМ-70	ЛПМ-90	МПМ-90	Эфир
$\delta(\text{кДж/м}^3)^{1/2}$	21	15,3	17,2	17,9	19,0	18,6	15,9
$C_{\text{оптим}}$	-	1	2-3	4-6	5-7	5-6	3-4
ΔT_g	-	20	23-30	14-20	20-25	40	26

δ - параметр растворимости (параметр Гильдебранта)

$C_{\text{оптим}}$ - оптимальная концентрация пластификатора.

ΔT_g - снижение T_g пластифицированной смеси с оптимальной концентрацией пластификатора по сравнению с непластифицированной.

Как известно, механизм пластификации при ограниченном со-
вмещении, заключается в проникновении молекул пластификатора в
межструктурные пространства с образованием сольватных оболочек,
играющих роль граничной смазки, облегчающей подвижность надмо-
лекулярных структур и приводящей к снижению температур релакса-
ционных переходов. Избыток пластификатора приводит либо к увели-
чению объема без изменения сегментальной подвижности – в этом
случае молекулы пластификатора БСТ и ЛПМ равномерно распреде-
ляются по всему объему, либо к фазовому расслоению (как в случае с
ДЛБД) – при этом T_g повышается.

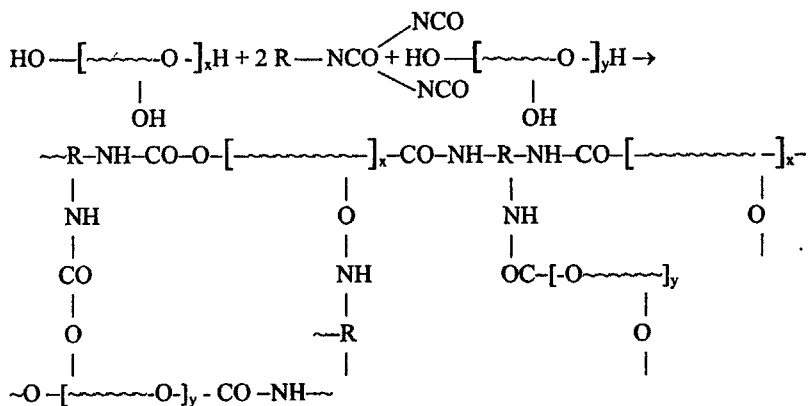
Исследование свойств пластифицированных смесей ПУ:ПГЭ
показало, что низкомолекулярные добавки не оказывают селективного
влияния на компоненты смеси. Об этом свидетельствует проявление
одной области стеклования для всех пластифицированных систем.

Таким образом, из исследованных низкомолекулярных пласти-
фикаторов по величине предела термодинамической совместимости и
снижению T_g для смеси ПУ:ПГЭ наиболее эффективным является
ЛПМ-90, а оптимальным его количеством - (5-7) масс.ч. на 100 масс.ч.
полимерной смеси.

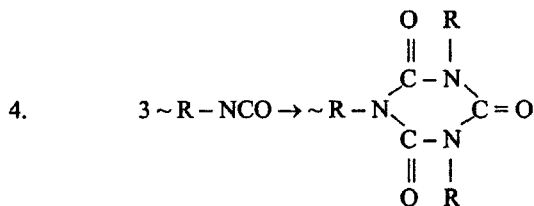
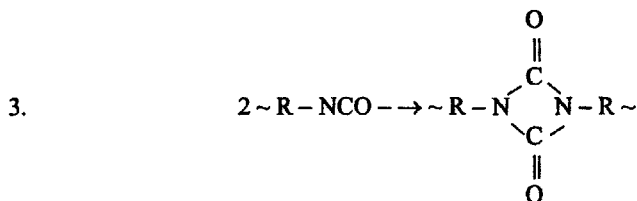
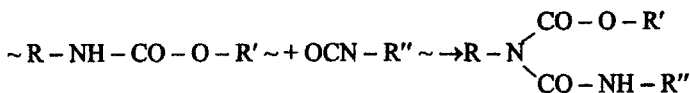
В пятой главе изучены закономерности формирования про-
странственной структуры и свойств ненаполненных и наполненных
смесей полиуретана и полигидроксифира.

Процесс отверждения полимерного связующего является важ-
нейшим этапом формирования рабочих слоев магнитных дисков. По-
этому выяснение закономерностей процессов, протекающих при от-
верждении данной композиции, является необходимым условием для
получения гидролитически устойчивых и износостойких носителей
магнитной записи. В качестве отвердителя для смеси ПУ:ПГЭ был
использован триизоцианат ТТ-75, который является продуктом взаи-
модействия триметилпропана и толуилendiоизоцианата.

Как известно, процесс формирования пространственной струк-
туры при отверждении таких систем протекает по механизму взаимо-
действия изоцианатных групп отвердителя с гидроксильными группа-
ми полиуретана и полигидроксифира с образованием уретановых
связей. Схематически это может быть представлено так:



Возможные побочные реакции



В процессе отверждения и формирования сетчатого полимера кроме основной реакции уретанообразования в полимерной системе могут протекать следующие побочные реакции:

- образование мочевиновых групп, за счет взаимодействия изоцианатных групп с водой;
- образование аллофанатных и биуретановых связей за счет введения избытка триизоцианата;
- ди- и тримеризация изоцианата.

Для выяснения механизма структурообразования в исследуемой смеси кинетику отверждения изучали методами ИК-спектроскопии по конверсии NCO-групп, диэлектрической релаксации (по изменению релаксационных переходов T_c и T_r), ЭПР-спектроскопии (методом спин-зонда) и хроматографии.

Характер протекания процессов структурообразования очень сильно зависит от физического состояния отверждающейся системы. Как видно из рис. 6, изменение T_c носит ступенчатый характер. По мере увеличения степени отверждения наблюдается закономерное повышение температуры стеклования. По истечении некоторого времени процесс как бы останавливается и T_c не изменяется. После 5 суток отверждения опять наблюдается повышение T_c , указывающее на дальнейшее структурирование в системе. Известно, что полимер с большей степенью отверждения имеет меньшее значение $\text{tg}\delta_m$ в точке максимума диэлектрических потерь. Изменение $\text{tg}\delta_m$ подчиняется этой закономерности до 4 суток отверждения. Затем наблюдается аномальное повышение значения $\text{tg}\delta_m$, указывающее на появление дополнительного количества релаксаторов, на тепловое движение которых затрачивается энергия. По мере увеличения длительности процесса отверждения значение $\text{tg}\delta$ проходит через максимум и начинает в дальнейшем закономерно падать. Эти аномалии указывают на то, что при длительном отверждении на процесс пространственного структурирования накладывается второй, конкурирующий процесс разрушения связей. Более четко это прослеживается на зависимости температуры начала сквозной проводимости от времени отверждения. Смещение T_n в сторону высоких температур обусловлено образованием пространственной химической сетки. Если процесс отверждения идет по одному механизму, то наблюдается постепенное нарастание значений T_n с выходом на плато при высоких степенях отверждения. В данном случае при временах отверждения более двух суток происходит резкое падение T_n при тех же временах, когда начинает возрастать T_c . Так как при этих временах отверждения задержки в конверсии NCO-групп не наблюдается (рис. 7), то можно сделать вывод, что причиной наблюдаемых аномалий является следующий механизм.

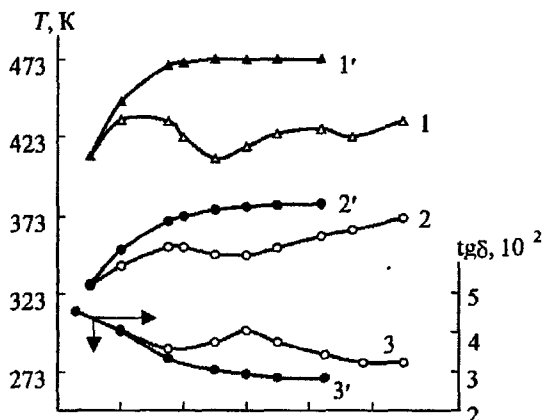


Рис. 6. Зависимость величины температуры сквозной проводимости T_n (1-1'), температуры стеклования T_g (2-2') и максимума тангенса угла диэлектрических потерь (3-3') от режима отверждения смеси ПУ:ПГЭ:ТТ-75 (70:30:25): (1-3) – 293 К (24 ч) + 313 К (240 ч); (1'-3') – 293 К (16 ч) + 323 К (7 ч) + 353 К (16 ч) + 293 К (168 ч)

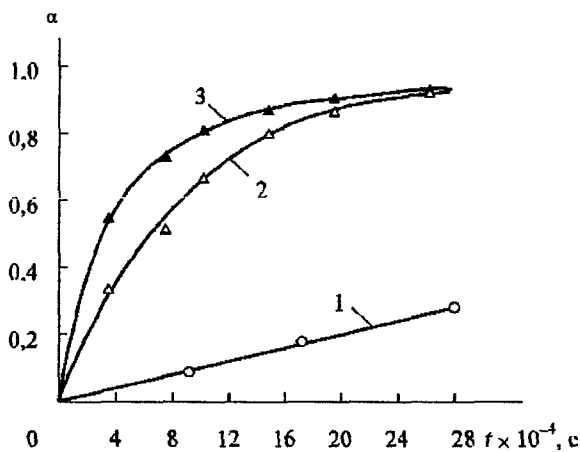


Рис. 7. Кинетические кривые процесса отверждения полимерной смеси ПУ : ПГЭ отвердителем ТТ-75 при температурах: 1 – 293 К; 2 – 333 К; 3 – 353 К

В начале отверждения смесь ПУ:ПГЭ:ТТ-75 находится в высокоэластическом состоянии, т.е. $T_{отв} > T_c$, где подвижность сегментов высока и накопления внутренних напряжений не происходит. По мере увеличения степени сшивания T_c повышается и становится выше $T_{отв}$, далее процесс отверждения продолжается в стеклообразном состоянии, где образование новых поперечных связей вызывает накопление внутренних напряжений, так как сегментальная подвижность подавлена и конформационные превращения затруднены. В определенный момент они снимаются, сопровождаясь разрывом связей.

Подобранный нами неизотермический режим отверждения, в котором температура отверждения повышалась опережая температуру стеклования реакционной смеси показал, что при этом достигаются более высокие значения T_c и T_n , свидетельствующие о том, что при таком режиме отверждения достигается более глубокая степень завершенности процессов формирования структуры системы ПУ:ПГЭ:ТТ-75. Износостойкость магнитных дисков, полученных по данному режиму отверждения, увеличивается в несколько раз.

На основании проведенных исследований разработана рецептура магнитного лака на основе предложенной смеси полиуретана с полигидроксифиром, отверждаемая по неизотермическому режиму, защищенная авторским свидетельством.

В шестой главе представлены результаты исследования закономерностей процессов структурообразования в разбавленных и концентрированных растворах смесей эпоксиноволачных (ЭН) и фенолформальдегидных (СФ) смол в различных растворяющих средах и в пленках с целью выбора оптимального соотношения компонентов и подбора температурно-временных условий формирования износостойкого рабочего слоя жестких магнитных дисков.

Показано, что отрицательные отклонения от аддитивных значений характеристической вязкости $[\eta]$, свидетельствующие о плохом совмещении молекул ЭН и СФ обнаруживаются для растворов этих полимеров в смесях растворителей, содержащих этилцелозоль, изофорон, циклогексанон и диметилформамид в различных соотношениях. Значения константы Хаггинса k' для этих растворов обнаруживают положительное отклонение от аддитивности, свидетельствующее о том, что энергия взаимодействия молекул растворенных полимеров с молекулами растворяющей среды превышает энергию взаимодействия полимер 1 – полимер 2. Все это указывает на то, что в таких растворах взаимодействия между молекулами растворителя и молекулами эпоксиноволака и фенолформальдегидной смолы предпочтительнее взаи-

модействий между молекулами растворенных в них смол, т.е. говорит о плохом совмещении полимеров в таких растворителях.

Наилучшее совмещение эпоксисоволачной смолы с фенолформальдегидной смолой достигается в растворяющей среде, содержащей изофорон и этилцелозоль в соотношении 2:1. Как видно из рис. 8, изменение $[\eta]$ растворов смесей ЭН:СФ для всех составов подчиняется аддитивному закону.

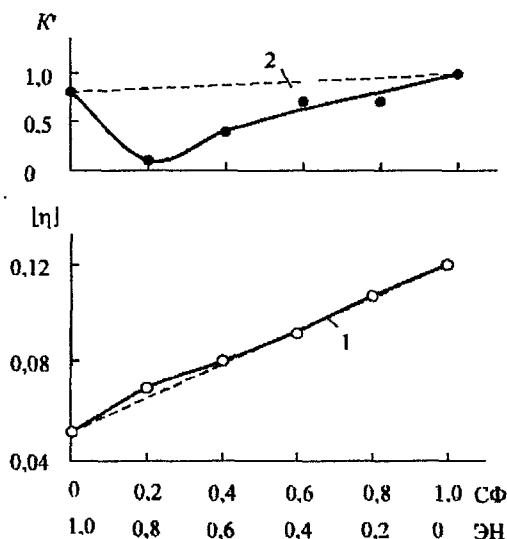


Рис. 8. Зависимости $[\eta]$ (1) и K' (2) от состава смеси ЭН и СФ в растворяющей среде, содержащей И:Э = 2:1

Константа Хаггинса k' для таких растворов меняется с отрицательным отклонением от аддитивности. Все это указывает на хорошую растворимость ЭН и СФ друг в друге без образования агрегированных частиц.

Исходя из этого, данная растворяющая смесь, содержащая изофорон и этилцелозоль в соотношении 2:1, рекомендована для получения растворов эпоксисоволачной и фенолформальдегидной смол в производстве магнитных лаков для изготовления жестких магнитных дисков (ЖМД), а состав этих смол в соотношении ЭН:СФ = 4:1, для которого наблюдается наименьшее значение k' ($k' = 0,14$) — в качестве связующего рабочего слоя ЖМД.

Интерес к реологическим свойствам концентрированных растворов исследуемых смесей ЭН:СФ обусловлен не только технологическими задачами переработки их в изделие, но и возможностью получить информацию об их структуре, которую можно представить в виде флуктуационной сетки, образованной более или менее плотно упакованными агрегатами, или ассоциатами молекул полимеров, внутри которых распределены молекулы растворителя.

Измерения вязкости концентрированных растворов смеси эпоксиноволачной и фенолформальдегидной смол, проведенные на ротационном вискозиметре "Реотест" с рабочим узлом цилиндр-цилиндр в интервале температур $298 \div 338$ К показали, что с повышением температуры наблюдается уменьшение динамической вязкости η , свидетельствующее о разрушении надмолекулярных структур в исследуемых растворах под действием теплового движения. Повышение концентрации растворов, наоборот, увеличивает вязкость и напряжение сдвига, обусловленные ростом числа ассоциатов и их размеров. Как видно из рис. 9, при более низких температурах (от 298 К до 313 К) превалирует действие 2-го фактора, а при более высоких (от 318 К до 338 К) – действие 1-го фактора определяет структуру раствора.

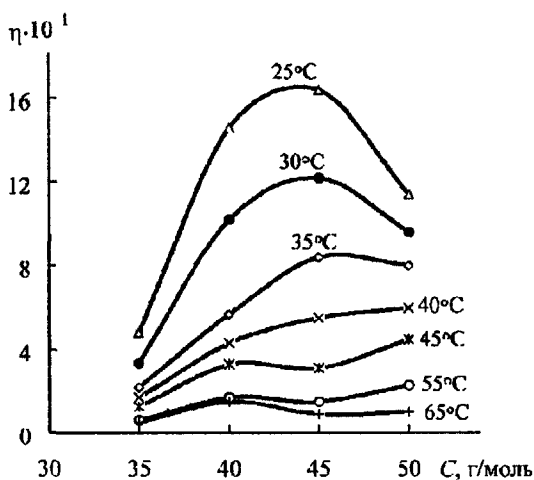


Рис. 9. Концентрационные зависимости динамической вязкости η растворов смесей ЭН:СФ = 4:1 в среде И:ЭЦ = 2:1 при температурах $25 \div 65$ °C

Используя формулу Френкеля-Эйринга, выражающую температурную зависимость вязкости:

$$\eta = Ae^{\Delta G_B/RT}, \quad (6)$$

где ΔG_B – свободная энергия активации процессов вязкого течения, из кинетических зависимостей $\lg \eta \sim \frac{1}{T}$ рассчитаны значения параметров активации вязкого течения (теплоту активации и энтропию активации вязкого течения) исследуемых растворов (табл. 3).

Таблица 3

Активационные параметры (ΔH_B и ΔS_B)
вязкого течения смеси ЭН:СФ = 4:1

С, г/100 мл	35	40	45	50
ΔH_B , кДж/моль	48,7	63,3	67,8	47,8
ΔS_B , кДж/моль·К	54,8	93,6	108,3	43

Из этих данных видно, что с ростом концентрации раствора исследуемой смеси до 45 г/(100 мл) происходит увеличение прочности надмолекулярной структуры, образованной ассоциатами молекул растворенных полимеров и упорядоченности этих ассоциатов. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к разрыхлению структуры и уменьшению упорядоченности.

Из результатов этих исследований следует, что для получения прочных, износостойких рабочих слоев жестких магнитных дисков, в качестве связующих которых используется смесь эпоксисоволачной и фенолформальдегидной смол, можно рекомендовать составы магнитных лаков с содержанием полимерной смеси не выше 45 г/(100 мл).

Исследование закономерностей формирования сетчатой структуры с целью выбора оптимального температурно-временного режима отверждения эпоксисоволачных смол, проведенные методом ИК-спектроскопии показали, что формирование пространственной сетки происходит по механизму взаимодействия эпоксидных групп (ЭГ) эпоксисоволачной смолы с гидроксильными группами фенолформальдегидной смолы (ФГГ).

Структурные изменения, происходящие в матрице полимера при отверждении, отражаются на спектрах диэлектрических потерь. С увеличением степени отверждения происходит уменьшение высоты максимумов диэлектрических потерь, отвечающих процессу стекло-

вания эпоксидных полимеров, а также их смещение в сторону высоких температур (рис. 10). Такое изменение спектров диэлектрической релаксации свидетельствует о том, что с увеличением числа узлов химической пространственной сетки уменьшается расстояние между сшивками, что в свою очередь, приводит к уменьшению числа сегментов и увеличивает величину потенциального барьера сегментального движения, т.е. к повышению температуры стеклования полимера.

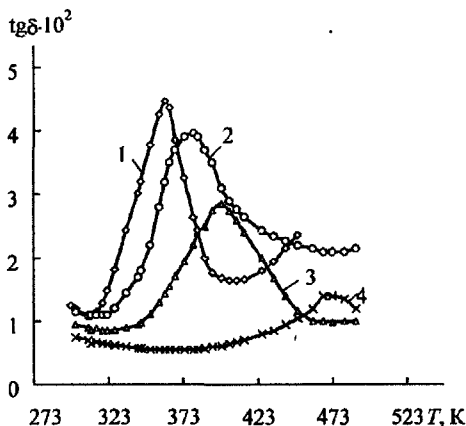


Рис. 10. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ смеси ЭН:СФ = 4:1 на разных стадиях отверждения: 1 – на стадии I; 2 – на стадии II; 3 – на стадии III; 4 – на стадии IV

Однородность распределения узлов химической пространственной сетки в объеме отверждаемой смеси оказывает большое влияние на термостойкость изученных полимеров.

Из представленных на рис. 11 данных термогравиметрического анализа образцов ЭН на разных стадиях отверждения видно, что процесс термоокислительной деструкции протекает в три стадии, за исключением образца, в котором достигнута максимальная глубина отверждения (здесь этот процесс протекает в две стадии). С ростом степени отверждения температура начала потерь массы исследуемых образцов повышается с 563 К до 588 К, затем снижается, достигая 533 К для образца с максимальной глубиной отверждения. По мере роста степени отверждения I и II стадии разложения, обусловленные термоокислительной деструкцией алифатической части полимера, сближаются по температурной шкале и по завершении процесса отверждения сливаются, при этом доля потерь массы, приходящаяся на III стадию возрастает.

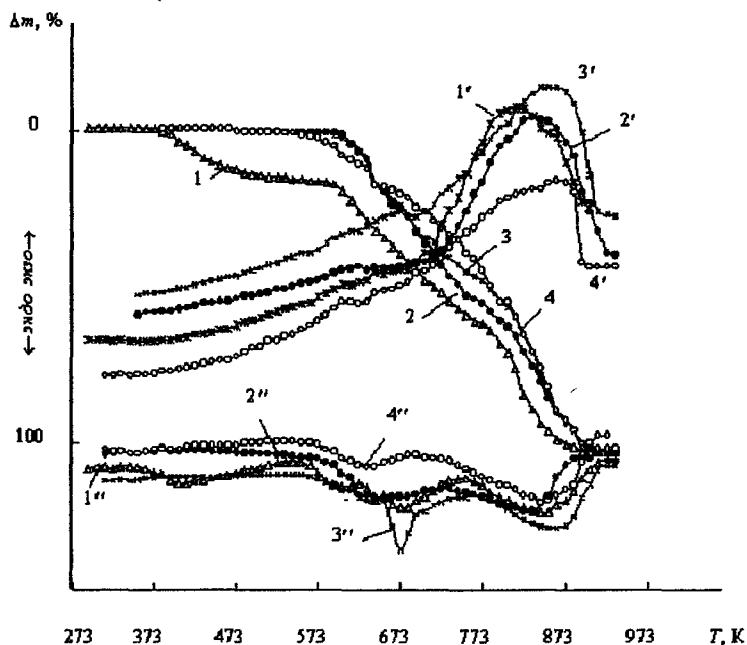


Рис. 11. Кривые ТГА (1-4), ДТА (1'-4') и ДТГ (1''-4'') смеси ЭН:СФ = 4:1 на разных стадиях отверждения (I-IV)

Данные, полученные методом термогравиметрии, свидетельствуют о том, что при отверждении по данному режиму на первых стадиях отверждения происходит повышение плотности образцов за счет роста линейных цепей форполимерной структуры (об этом свидетельствует уменьшение скорости потерь массы образцов). При этом наблюдается повышение температуры начала потерь массы образцов. На последующих стадиях отверждения образование пространственной сетки приводит к появлению термоусадочных процессов и напряженных участков цепей полимера между химическими узлами. Увеличение перенапряжения таких участков, по-видимому, является причиной снижения температуры начала потерь массы отвержденных образцов. В связи с этим, рационально затягивать начальные стадии отверждения, в то время как дальнейший процесс может быть проведен в более жестких условиях.

Адсорбционно-адгезионные взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя ограничивая подвижность его кинетических фрагментов в граничном слое приводят к повышению энергии активации процесса релаксации в этой области и уширению спектра времен структурной релаксации.

Наличие такой структурной неоднородности в полимерной матрице, обусловленной присутствием наполнителя, оказывает заметное влияние на процессы структурообразования при отверждении смесей эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол.

Исследование процесса отверждения эпоксиноволачных смол в присутствии магнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показало, что наполнитель оказывает катализирующее влияние на процессы структурообразования в исследуемой реакционной смеси. Причем это влияние на разных этапах отверждения не одинаково. На II стадии отверждения, когда преобладающую роль играют процессы роста молекулярных цепей, влияние частиц наполнителя незначительно. На III стадии отверждения, когда интенсивно идет образование пространственной химической сетки, присутствие частиц наполнителя ускоряет этот процесс. На глубоких степенях отверждения, когда размеры частиц наполнителя превышают расстояние между сшивками (IV стадия) влияние наполнителя опять незначительно.

Исходя из этого, отверждение рабочих слоев жестких магнитных дисков, содержащих в качестве полимерных связующих смеси эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол целесообразно проводить по ступенчатому режиму, позволяющему затягивать процесс не только на II, но и на III стадии отверждения.

На основании изложенного был предложен режим отверждения связующего рабочего слоя жестких магнитных дисков на основе смеси эпоксиноволачной и фенолформальдегидной смол:

(293 К×1,5 ч) (I) + (413 К×3 ч) (II) + (453 К×2 ч) (III) + (473 К×1,5 ч) (IV), который позволил достичь глубоких степеней отверждения и существенно уменьшить время пребывания композиции при 473 К. Проведенные испытания жестких магнитных дисков, рабочие слои которых содержали в качестве связующей матрицы смеси эпоксиноволачной и фенолформальдегидной смол, отвержденные по указанному режиму, показали, что по своим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам они не уступают зарубежным аналогам.

Выводы

1. Методами релаксационной спектроскопии показано существование тонкой структуры релаксационных спектров дивиниловых эластомеров и их смесей. Установлена корреляция между дискретными и непрерывными спектрами времен релаксации. Сопоставление этих спектров с спектрами внутреннего трения дивиниловых эластомеров и их смесей показало, что релаксационные переходы, проявляющиеся в области высокой эластичности (λ -процессы), обусловлены образованием и разрушением упорядоченных микрообластей (кластеров), являющихся узлами флуктуационной пространственной сетки. Показано, что в смеси совместимых эластомеров формируется единая молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси.

2. Впервые методом вынужденных нерезонансных колебаний изучен процесс кристаллизации и плавления стереорегулярных эластомеров. Показано, что динамический механический метод (метод внутреннего трения) может применяться для определения температур максимальных скоростей зародышеобразования и кристаллизации. Предложена методика определения параметров кинетики кристаллизации эластомеров с использованием метода вынужденных нерезонансных колебаний.

3. Методами термогравиметрии и диэлектрической релаксации показано, что изотермический режим процесса структурообразования смеси полиуретан-полигидроксифир сопровождается накоплением больших внутренних напряжений, приводящих к разрыхлению материала. Предложен неизотермический (ступенчатый) режим отверждения рабочего слоя гибких магнитных дисков, позволяющий снизить внутренние напряжения, увеличить выход качественных дисков, улучшить их рабочие характеристики и ресурс работоспособности.

4. Проведены систематические исследования с целью создания ферролаковых композиций с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками. Найдена оптимальная растворяющая среда для получения полимерной композиции, содержащая смесь растворителей циклогексанон : метилэтилкетон : толуол в объемном соотношении 2 : 1 : 1. Установлено оптимальное соотношение компонентов смеси полиуретан-полигидроксифир, равное 70 : 30.

5. Методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа выявлен ряд особенностей адсорбции компонентов ферролаковой композиции на поверхность магнитного порошка и установлено влияние поверхностно-активных веществ и низкомолекулярных добавок на этот процесс. Показано, что поверхностно-активные вещества не оказывают селективного влияния на компоненты смеси полиуретан-полигидроксифир. Об этом свидетельствует проявление одной области стеклования у пластифицированных систем.

6. Показано, что наиболее оптимальной растворяющей средой для композиций на основе смеси эпоксиноволачной и фенолформальдегидной смол является смесь изофорона и этилцелозольва в объемном соотношении 2 : 1, а для получения износостойкого рабочего слоя жестких магнитных дисков концентрация полимерного связующего в ферролаке не должна превышать 45 г/100 мл.

7. Методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии и диэлектрической релаксации изучены закономерности формирования сетчатой структуры и свойств ненаполненных и наполненных смесей эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол при их отверждении. Показано, что магнитный порошок оказывает катализирующее влияние на процесс отверждения реакционной смеси. Предложен ступенчатый режим формирования структуры и свойств рабочего слоя жестких магнитных дисков с высокими эксплуатационными характеристиками.

8. Разработаны новые композиционные материалы на основе смесей полиуретана с высокомолекулярным полигидроксифиром, имеющие самостоятельное значение в качестве связующих и клеев с высокими адгезионными и прочностными свойствами, гидролитической и химической стойкостью, пригодных для различных отраслей техники.

9. Разработаны рецептуры ферролаковых композиций на основе совместимых пар смесей полимеров (полиуретана и полигидроксифира, эпоксиноволачной и фенолформальдегидной смол), оптимизирован их состав, а также отработана технология получения ферролака и формирования рабочего слоя магнитных дисков. Проведенные испытания носителей магнитной информации с рабочими слоями на основе этих композиций показали, что по своим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам они не уступают зарубежным аналогам.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Лигидов М.Х., Карданов Х.К., Зеленов Ю.В. Исследование релаксации напряжения компаундов // Тез. докл. регион. конф. "Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве". — Нальчик, 1976. — С. 31-32.

2. Лигидов М.Х., Моисеев И.В. О процессах молекулярной подвижности полимеров в электрических полях // Тез. докл. регион. конф. "Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве". — Нальчик, 1978. — С. 11-12.

3. Карданов Х.К., Скудатын М.Е., Лигидов М.Х., Зеленов Ю.В. Влияние дозы облучения на реологические свойства полиэтилена различных марок // Тез. докл. регион. конф. "Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве". — Нальчик, 1978. — С. 50-52.

4. Зеленов Ю.В., Тихова Т.П., Петрова Р.И., Лигидов М.Х. Методы термообработки полимерных материалов и изделий из них // Тез. докл. регион. конф. "Применение полимерных материалов в сельхоз. машинах". — Ростов-на-Дону, 1980. — С. 79-80.

5. Зеленов Ю.В., Тихова Т.П., Лигидов М.Х., Петрова Р.Н. Научные основы термообработки полимерных материалов // *Acta Polymerica*. — 1980. — 31. — S. 17-21.

6. Лигидов М.Х., Айвазов А.Б., Тхакахов Р.Б., Зеленов Ю.В. Сопоставление дискретных и непрерывных спектров дивиниловых эластомеров // Применение полимерных материалов в народном хозяйстве: Тез. докладов регион. конф. — Нальчик, 1980. — С. 28-30.

7. Лигидов М.Х., Тхакахов Р.Б., Карданов Х.К. Влияние термической обработки на процессы релаксации дивиниловых эластомеров // Матер. Всесоюз. конф. "Применение полимерных материалов в народном хозяйстве". — Нальчик, 1980. — С. 30-33.

8. Айвазов А.Б., Лигидов М.Х., Тхакахов Р.Б. Исследование тонкой структуры релаксационных спектров дивиниловых эластомеров // Матер. Всесоюз. конф. "Механизмы релаксационных явлений в твердых телах". — Воронеж, 1981. — С. 71-75.

9. Лигидов М.Х., Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В., Айвазов А.Б. Тонкая структура релаксационных спектров нерегулярных эластомеров // *Высокомолек. соед. Б*. — 1982. — Т. 24. — № 8. — С. 573-576.

10. Лигидов М.Х., Айвазов А.Б., Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Тонкая структура релаксационных спектров стереорегулярных эластомеров // *Высокомолек. соед. А*. — 1982. — Т. 24. — №1. — С. 73-76.

11. Лигидов М.Х., Щеголев А.А., Айвазов А.Б. Кештов М.Л. Исследование динамическим механическим методом кристаллизации и плавления вулканизатов на основе стереорегулярного дивинилового каучука СКД // Тез. докл. регион. конф. "Применение полимерных материалов в народном хозяйстве". – Нальчик, 1983. – С. 51-53.

12. Лигидов М.Х., Щеголев А.А., Айвазов А.Б., Бахов М.Л. Релаксационные свойства вулканизатов на основе стереорегулярного СКД // Тез. докладов регион. конф. "Применение полимерных материалов в народном хозяйстве". – Нальчик, 1983. – С. 57-58.

13. Лигидов М.Х. Исследование гистерезисных потерь вулканизатов на основе натрий-бутадиенового каучука // Тез. докладов конф. "Полимерные материалы в машиностроении". – Ижевск, 1983. – С. 47-48.

14. Берикетов А.С., Лигидов М.Х., Шаов А.Х., Гурдалиев Х.Х. Изучение релаксационных и деформационно-прочностных свойств поликарбоната, модифицированного фосфорорганическим соединением // Тез. докладов научно-тех. конф. по высокомолекулярным соединениям. – Нальчик, 1983. – С. 27-28.

15. Лигидов М.Х., Берикетов А.С., Шаов А.Х., Гурдалиев Х.Х. Влияние низкомолекулярных добавок на релаксационные свойства блоксополимеров БСП-7Д // Тез. докладов научно-тех. конф. по высокомолекулярным соединениям. – Нальчик, 1983. – С. 29.

16. Лигидов М.Х., Зеленев Ю.В. Релаксационные свойства наполненных дивиниловых эластомеров // Тез. докладов Всесоюзной научно-тех. конф. "Полимерные материалы в машиностроении". – М., 1984. – С. 18-19.

17. Лигидов М.Х., Филиппов В.В. Айвазов А.Б., Зеленев Ю.В. Механизмы релаксационных переходов в совместимых смесях полимеров // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов. – М.: Металлургия, 1985. – С. 247-252.

18. А.с. 1368859. СССР. МКИ³. Зарегистр. 01.04.86. Способ определения пассивирующей способности покрытий на полупроводниковых материалах // М.Х. Лигидов, В.З.Алоев, Х.К. Карданов и др.

19. Батырова Х.М., Лигидов М.Х., Берикетов А.С., Микитаев А.К. Исследование кинетики образования водородных связей в МПУ методом ИК-спектроскопии // Тез. докл. регион. конф. "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству". – Нальчик, 1987. – С. 102.

20. Лигидов М.Х., Берикетов А.С., Таова А.Ж., Бешкуров А.М. Изучение адгезионной способности поликарбоната к металлическому

ферромагнитному порошку // Тез. докл. регион. конф. "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству". – Нальчик, 1987. – С. 112.

21. Шаов А.Х., Лигидов М.Х., Берикетов А.С. и др. Влияние фосфорорганического модификатора на релаксационные свойства поликарбоната // Деп. (01.09.89, № 965. – Х.П. 87) ВИНТИ. № 12. 1987.

22. Козлов Г.В., Машуков Н.И., Лигидов М.Х. Разрушение и вязкость смесей полиэтиленов высокой и низкой плотности в ударных испытаниях // Пластич. массы. – 1987. – № 6. – С. 171-175.

23. А.с. 3204540. СССР. МКИ³. Зарегистр. 14.06.88. Способ изготовления лакофольгового полиимидного материала в условиях равновесного влагопоглощения // Е. М.Куприна, Э.М. Бугакова, М.Х. Лигидов и др. (ДСП).

24. А.с. 4443519. СССР. МКИ³. Зарегистр. 20.06.88. Способ изготовления лакофольгового полиимидного материала в условиях радиационного облучения // Е.М. Куприна, Е.Н. Вишнякова, М.Х. Лигидов и др. (ДСП).

25. А.с. 1764082. СССР. МКИ³. Зарегистр. 04.12.88. Состав для изготовления рабочего слоя носителя магнитной записи // Е.М. Куприна, С.Б. Лейках, М.Х. Лигидов и др.

26. Батырова Х.М., Лигидов М.Х. Изучение зависимости процесса отверждения от состава композиций ЭС методом ИК-спектроскопии // Матер. 6-го Всес. коорд. совещания по спектроскопии полимеров. – Минск, 1989. – С. 241-243.

27. Лигидов М.Х., Гучинов В.А. Исследование кинетики отверждения смеси полиуретан-полигидроксизфир методом диэлектрических потерь // Тез. докл. регион. конф. "Химики Сев. Кавказа – народному хозяйству". – Грозный, 1989. – С. 72.

28. Лигидов М.Х., Таова А.Ж., Гучинов В.А., Берикетов А.С. Исследование термоокислительной деструкции полигидроксизфиров различной молекулярной массы // Тез. докл. регион. конф. "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству". – Грозный, 1989. – С. 141.

29. Гучинов В.А., Лигидов М.Х., Берикетов А.С. Влияние термодинамического качества растворителя на молекулярные и гидродинамические характеристики полимеров и их смесей // Тез. докл. регион. конф. "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству". – Грозный, 1989. – С. 174.

30. Куприна Е.М., Вишнякова Е.П., Лигидов М.Х. и др. Влияние облучения на структуру электроизоляционного полиимидного материала марки МЭФИ-АП // Электронная техника. 7-244. – 1989. – С. 14-17.

31. Куприна Е.М., Лигидов М.Х., Лапинский Г.Л. и др. Исследование влияния влаги на структуру и свойства электроизоляционного полиимидного фольгированного материала марки МЭФИ-АП методом диэлектрических потерь и ИК-спектроскопии // Электронная техника. 7-244. – 1989. – С. 24-28.

32. Лигидов М.Х., Улимбашева Х.Л., Гучинов В.А. Влияние термодинамического качества растворяющей среды на совместимость эпоксисовлачных и фенолформальдегидных смол // Тез. докл. IV Всеюзн. конф. по химии и физико-химии олигомеров. – Нальчик, 1990. – С. 103.

33. Батырова Х.М., Лигидов М.Х. Исследование кинетики отверждения системы полиуретан-феноксисмола методом ИК-спектроскопии // Тез. докл. IV Всес. конф. по химии и физико-химии олигомеров. – Нальчик, 1990. – С. 140.

34. Лигидов М.Х., Кобзарь Ю.Н., Яновский Ю.Г. и др. Релаксационные переходы в наполненных стереорегулярных эластомерах СКД // Композицион. полимер. матер. – 1990. – № 42. – С. 23-27.

35. Лигидов М.Х., Кобзарь Ю.Н., Яновский Ю.Г. Особенности механических релаксационных свойств наполненного дивинилового эластомера СКД // Композицион. полимер. матер. – 1990. – № 44. – С. 37-41.

36. Таова А.Ж., Лигидов М.Х. Исследование адсорбции полимерного связующего на магнитном порошке // Тез. докл. 3 регион. конф. "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству". – Нальчик, 1991. – С. 130.

37. Гучинов В.А., Лигидов М.Х., Берикетов А.С. Исследование пластификации смеси полиуретан-полигидроксифир различными добавками // Тез. докл. 3 регион. конф. "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству". – Нальчик, 1991. – С. 116.

38. Лигидов М.Х., Гучинов В.А., Шериев А.В. Изучение кинетики процесса отверждения эпоксисовлачной смолы фенолформальдегидной смолой // Материалы науч.-техн. конф. по естеств. наукам. – Нальчик, 1992. – С. 26-27.

39. Лигидов М.Х., Гучинов В.А. Пластификация смеси полиуретан-полигидроксифир различными добавками // Материалы науч.-техн. конф. по естеств. наукам. – Нальчик, 1992. – С. 36-37.

40. Гучинов В.А., Лигидов М.Х. Влияние температуры на совместимость смеси эпоксисовлачной и фенолформальдегидной смол // Материалы науч.-техн. конф. по естеств. наукам. – Нальчик, 1992. – С. 62.

41. Лигидов М.Х., Гучинов В.А. и др. Закономерности процесса отверждения смеси полиуретан и феноксмола триизоцианатом // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1996. – № 2-3. – С. 36-38.

42. Гучинов В.А., Мурзаханова И.И., Бажева Р.Ч., Лигидов М.Х. Влияние растворяющей среды на гидродинамические характеристики и деформационно-прочностные свойства смеси полиуретан-феноксисмола // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1996. – № 8-9. – С. 37-38.

43. Лигидов М.Х., Мурзаханова И.И., Гучинов В.А. и др. Пластификация смеси полиуретан-полигидроксизфир различными добавками // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1996. – № 1. – С. 3-5.

44. Гучинов В. А., Гукешокова Е. Б., Лигидов М. Х. Адсорбция полимерных связующих на гамма-оксиде железа в зависимости от различных факторов // Вестник КБГУ. Серия хим. науки. – Вып 1. – Нальчик, 1996. – С. 56-60.

45. Абаев А.М., Лигидов М. Х., Кузнецова О. М. и др. Электропроводящая композиция на основе полигидроксизфира и графита // Тез. докл. регион. научно-практич. конф. – Грозный, 1997. – С. 49-50.

46. Лигидов М.Х. Технология получения композиции для носителя магнитной записи // Материалы Республ. научно-практич. конф. "Актуальные проблемы химии, биологии и экологии в КБР". – Нальчик, 1997. – С. 17-18.

47. Лигидов М.Х., Бажева Р.Ч., Гучинов В.А., Влияние пластификаторов на реологические свойства ферролаковой композиции // Вестник КБГУ. Сер. хим. науки. – Вып. 2. – Нальчик, 1997. – С. 55-57.

48. Бажева Р.Ч., Гучинов В.А., Лигидов М.Х. Влияние пластификаторов на реологические свойства ферролаковой композиции // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – № 9. – С. 74-80.

49. Гучинов В.А., Лигидов М.Х., Бажева Р.Ч. Влияние термодинамического качества растворяющей среды на деформационно-прочностные свойства пленок смеси полиуретан-полигидроксизфир // Матер. конф. посв. Дню Химика. – Нальчик, 1998. – С. 33-35.

50. Долбин И.В., Беев А.А., Лигидов М.Х., Козлов Г.В. Гомогенная и негомогенная кинетика отверждения галоидсодержащих эпоксиполимеров // Тез. докл. научно-практич. конф. "Актуальные проблемы современной науки". – Самара, 2000. – С. 64-65.

51. Козлов Г.В., Беев А.А., Лигидов М.Х. и др. Формирование микрогелей в процессе сшивания эпоксиполимеров // Матер. Международной научно-технической. конф. "Новые материалы и технологии на рубеже веков". – Пенза, 2000. – С. 97-100.

52. Беев А.А., Козлов Г.В., Лигидов М.Х. Условия формирования микрогелей в процессе сшивания эпоксиполимеров на основе гексахлорэтана // Известия вузов. Химия и химич. технол. – 2001. – Т. 44. – Вып. 1. – С. 47-49.

53. Лигидов М.Х., Козлов Г.В., Беев А.А. Гомогенная и негетогенная кинетика отверждения галоидсодержащих эпоксиполимеров // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44. – Вып. 3. – С. 27-30.

54. Лигидов М.Х. Гидролитическая стойкость полимерных композиций, отвержденных при различных условиях // Пластич. массы. – 2002. – № 11. – С. 20-22.

55. Лигидов М.Х., Тхакахов Р.Б., Микитаев А.К. Закономерности формирования сетчатой структуры в смесях эпоксиноволачных и фенолформальдегидных смол // Пластич. массы. – 2002. – № 12. – С. 15-16.

В печать 25.07.2003. Тираж 100 экз. Заказ № 3877
Полиграфическое подразделение КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

2003-A

#14622

14622