

Градиентные взаимопроникающие полимерные сетки: получение и свойства

Л.М.Сергеева, Л.А.Горбач

*Институт химии высокомолекулярных соединений, Национальная академия наук Украины
253160 Киев, Харьковское шоссе, 48, Украина, факс (044)552–4064*

Рассмотрены методы получения, физико-химические и механические свойства градиентных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Представлены результаты исследования вязкоупругих свойств, прочностных и других механических характеристик в слоях градиентных ВПС. Проведено сопоставление свойств обычных и градиентных ВПС одной и той же химической природы. Приведены данные о послойном изменении термодинамической совместимости компонентов в градиентных ВПС.

Библиография — 64 ссылки.

Оглавление

I. Введение	367
II. Методы получения и послойный анализ состава градиентных взаимопроникающих полимерных сеток	367
III. О термодинамической совместимости компонентов в слоях градиентных взаимопроникающих полимерных сеток	369
IV. Релаксационные свойства и температуры переходов	370
V. Механические свойства градиентных взаимопроникающих полимерных сеток	372
VI. Использование принципа формирования градиентных взаимопроникающих полимерных сеток для получения градиентных линз и других полимерных материалов	373
VII. Заключение	375

I. Введение

Одно из актуальных направлений в химии высокомолекулярных соединений — модифицирование созданных полимеров и получение материалов на их основе. С этой точки зрения изучение смесей и сплавов линейных полимеров, взаимопроникающих полимерных сеток является перспективным, так как можно неограниченно варьировать структуры и свойства полимерных материалов, получаемых на основе таких систем. Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) — это полимер-полимерные композиции, состоящие из двух или более трехмерных полимеров (или из сетчатого и линейного полимеров), в которых индивидуальные сетки химически не связаны, но неразделимы из-за механического переплетения цепей, определяемого условиями синтеза.

Взаимопроникающие полимерные сетки получают путем модифицирования полимеров трехмерной структуры. Со времени появления термина «взаимопроникающие полимерные сетки»¹ прошло достаточно много времени, однако основные исследования в этой области начались в 80-е годы,^{13–17} и продолжаются до настоящего времени.

Л.М.Сергеева. Доктор химических наук, профессор, заведующая отделом термореактивных и термопластичных полимеров ИХВС НАН Украины. Телефон (044)559–4795.

Л.А.Горбач. Младший научный сотрудник того же отдела. Область научных интересов авторов: исследования в области получения, изучения процессов формирования и свойств взаимопроникающих полимерных сеток, а также полимерных сплавов и смесей; изучение адсорбции полимеров из концентрированных растворов, структуры адсорбционных слоев.

Дата поступления 27 марта 1995 г.

Имеются две монографии и несколько обзорных статей,^{2–12} в которых рассмотрены методы получения, номенклатура, структура и свойства ВПС различных типов. Анализ литературы показывает, что градиентные ВПС являются одними из наиболее интересных и перспективных полимеров. В работах^{4, 10, 11} градиентные ВПС рассмотрены очень кратко.

Градиентные ВПС — это смеси трехмерных полимеров (или смеси трехмерного и линейного полимеров), концентрация компонентов в которых изменяется по сечению образца. Градиентные ВПС — основа для синтеза перспективных полимерных материалов, использующихся, например, в медицине, оптоэлектронике и волновой оптике, приборостроении, для вибро- и шумозащиты и в других областях. Объемные характеристики полимерного материала на основе ВПС могут оставаться неизменными. В целом же характеристики композита улучшаются.

II. Методы получения и послойный анализ состава градиентных взаимопроникающих полимерных сеток

Первые работы по получению и исследованию градиентных ВПС были связаны с поиском и разработкой материалов для медицины.^{13–17} Взаимопроникающие полимерные сетки, используемые для этих целей, могут быть получены только методом последовательного отверждения. Этот метод заключается в следующем: на первой стадии предварительно сформированный полимер (первый компонент) выдерживают в мономере, полимеризуемом в дальнейшем с образованием второго полимера, набухание прерывают на определенной стадии, не доводя до равновесия, затем проводят полимеризацию и получают второй полимер, концентрация которого в матричном полимере меняется в направ-

лении, перпендикулярном к поверхности, вследствие замедленности процессов набухания и диффузии в сетке-матрице. В результате образуются ВПС, свойства которых отличаются как от свойств индивидуальных полимеров, так и от свойств ВПС такой же химической природы, но полученных методом последовательного отверждения в условиях равновесия.

Так как при получении градиентных ВПС есть стадия неравновесного набухания сетки-матрицы в мономере, возникают проблемы, связанные с влиянием различных факторов на скорость диффузии мономеров в сетку-матрицу, а следовательно, с распределением второго полимера по толщине матрицы. Для изучения характера распределения входящих в состав ВПС полимеров по толщине используют, как правило, послойный элементный анализ. В градиентном ВПС на основе полистирола (ПС) и полиакрилонитрила (ПАН) (сшивающий агент — этилендиметакрилат),¹³ сеткой-матрицей служил ПС, а ПАН концентрировался в поверхностном слое ПС с определенным градиентом концентраций. Для установления характера распределения ПАН в ПС снимали слои толщиной 0.05 мм и проводили количественный химический анализ на содержание азота. Показано, что самое высокое содержание ПАН (~50%) имеет место вблизи поверхности образца градиентной ВПС. Факт, что ПАН концентрируется вблизи поверхности, подтверждается еще и тем, что образцы исследуемых ВПС в отличие от чистого ПС более устойчивы к действию углеводов, например, бензола.¹³ Предполагается, что диффузия мономера в сетку-матрицу в исследуемой системе в общем подчиняется закону Фика, хотя имеются некоторые отклонения.¹⁴ Для таких систем как полиметилметакрилат–полиметакрилат метод послойного химического анализа оказался неприемлемым, так как оба полимера содержат одни и те же элементы.

Скорость диффузии мономеров в процессе получения градиентных ВПС и последующее распределение полимеров, вероятно, будут зависеть от концентрации мономера в растворителе (если таковой используется), от концентрации сшивающего агента и других факторов. Эти вопросы были подробно рассмотрены при исследовании градиентной ВПС на основе полиэфируретанов (ПУ) и сшитого полиакриламида (ПАА).¹⁵ Полиэфируретаны получали двухстадийным методом дифенилметандиизоцианата и полипропиленгликоля с использованием диаминаэтан в качестве удлинителя. Полиэфируретан содержал жесткие домены — физические сшивки, образующие сетку. Образцы ВПС получали набуханием пластинок ПУ в растворе, содержащем акрил-амид (АК), сшиватель (тетраэтиленгликольдиметакрилат) и инициатор, и последующей полимеризацией АК. Общее количество ПАА определяли по разности масс исходной пленки ПУ и полученной после насыщения ее ПАА. Для данной системы было показано, что увеличение концентрации мономера в набухающей смеси приводит к закономерному повышению концентрации ПАА в ВПС, хотя зависимость его содержания от концентрации АК в растворе нелинейна. Естественно, что увеличение содержания ПАА в ВПС приводит в дальнейшем к повышению набухания образцов в воде. Увеличение концентрации инициатора в растворе АК также ведет к росту содержания ПАА в ВПС, но до некоторого предела, после которого влияние концентрации инициатора сказывается незначительно. Изменение концентрации сшивающего агента немонотонно влияет на содержание ПАА в ВПС: имеется оптимальная концентрация, обеспечивающая максимальное содержание ПАА, однако при этом способность ВПС к набуханию в воде монотонно уменьшается.

Концентрация мономера и его распределение в сетке-матрице, естественно, в большой мере определяются значением времени набухания исходной сетки в мономере. Так, для системы ПУ–ПАА было исследовано влияние времени набухания (от 5 до 30 мин) на содержание ПАА в ВПС.¹⁶

Установлено, что зависимость доли ПАА в ВПС ($\omega = W_{\text{ПАА}}/W_{\text{ВПС}}$) от времени набухания описывается уравнением

$$\omega_t = \omega_{\infty}(1 - e^{-kt}),$$

где ω_t и ω_{∞} — соответственно доли ПАА в ВПС при полимеризации после набухания в течение времени t и после равновесного набухания.

Помимо варьирования времени набухания для получения градиента концентрации по толщине слоя ВПС можно применять и другие способы, например, использовать сшивающие агенты более высокой молекулярной массы или диффузию сшивающего агента.¹⁶ Последний способ заключается в следующем: сетку-матрицу выдерживают в растворе мономера с инициатором до равновесия, затем набухшую сетку-матрицу на разное время помещают в раствор сшивающего агента. Оказалось, что при этом способе доля ПАА в ВПС на основе ПУ и ПАА не зависит от времени выдерживания набухшего ПУ в растворе сшивающего агента.

Метод ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием¹⁶ позволяет получать более точную информацию о характере распределения полимеров в градиентных ВПС на основе ПУ и ПАА по сравнению с методом химического анализа.^{14,15} Установлено,¹⁶ что при использовании метода парциального набухания (различных времен выдержки) ПАА концентрируется в основном у поверхности образца (глубина проникновения ПАА не превышает 10 мкм). Градиент концентрации ПАА по толщине обнаружен и при получении ВПС после достижения равновесного набухания сетки-матрицы в мономере, однако он не так ярко выражен, как в предыдущем случае. И, наконец, диффузия сшивателя и изменение его молекулярной массы оказывают фактически одинаковое влияние на градиент концентрации ПАА в ПУ.

Аналогично обычным ВПС могут быть синтезированы «прямые» и «обратные» градиентные ВПС. Так, системы на основе полиметилметакрилата (ПММА) и полихлорэтил-акрилата (ПХЭА) были получены двумя способами.¹⁷ В первом случае использовалось набухание предварительно полученного ПММА в хлорэтилакрилате (ХЭА) и последующая полимеризация ХЭА. Инициатором служил фторбутиловый эфир бензина, сшивающим агентом — этиленгликольдиметакрилат. Во втором случае использовалось набухание ПХЭА в метилметакрилате (ММА) и его дальнейшая полимеризация. Таким образом, были получены градиентные ВПС, содержащие 30 мас.% ПХЭА в ПММА-матрице и до 50 мас.% ПММА в ПХЭА-матрице. Для определения профиля градиента концентрации (в данном случае хлора) в исследованной системе так же, как и для некоторых других градиентных ВПС, использовали метод химического анализа.

На рисунке 1 представлен градиент распределения ПХЭА в образцах, полученных первым способом. Видно, что содержание ПХЭА резко уменьшается по мере удаления от поверхности, особенно при небольшой его концентрации в градиентной ВПС, когда основное количество ПХЭА концентрируется у поверхности образца.

Следует отметить, что в обычных ВПС (рис. 1, кривая 4), т.е. полученных методом последовательного отверждения в условиях равновесного набухания сетки-матрицы в мономере, концентрация ПХЭА не изменяется по мере удаления от поверхности образца. Это противоречит данным, полученным для системы ПУ–ПАА,¹⁴ где даже для обычных ВПС установлен градиент концентрации по толщине. Скорее всего, это может быть связано с недостаточным временем выдержки образцов ПУ в ПАА, до начала их полимеризации.

Для образцов второй серии содержание ПММА не так резко уменьшается (судя по тому, как растет содержание ПХЭА с толщиной) по мере удаления от поверхности образца.

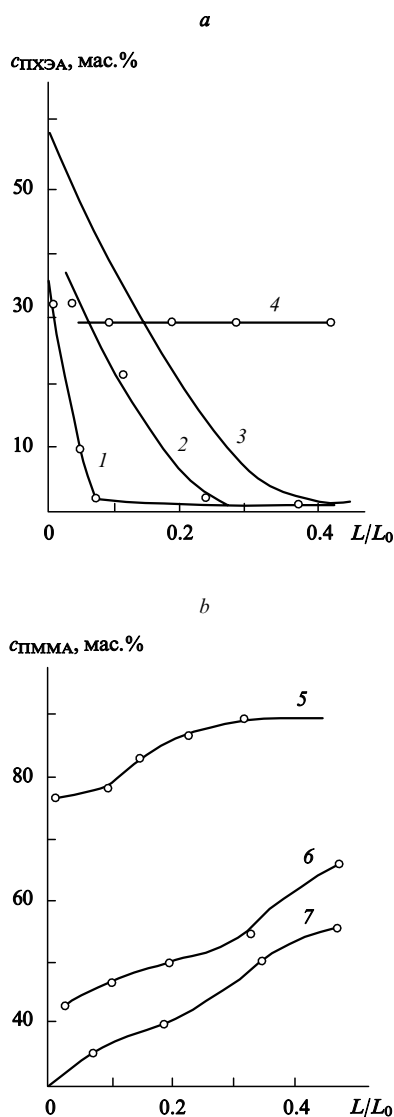


Рис. 1. Распределение ПХЭА и ПММА в образцах градиентных полимеров (1–3) и ВПС (4–7) с ПММА-матрицей (a) и с ПХЭА-матрицей (b) при разном содержании ПХЭА и ПММА. СПХЭА, мас. %: 1—10; 2—20; 3, 4—30; СПММА, мас. %: 5—10; 6—30; 7—50; L/L_0 —относительная толщина образца.

В работах^{18,19} градиентные ВПС на основе ПУ и сополимеров полиакрилатов получали методом набухания заранее сформированного сетчатого ПУ без достижения равновесного распределения диффузанта с последующей фотополимеризацией реагентов. Состав компонентов в слоях определяли путем сравнения данных по температурам стеклования (T_g) обычных ВПС и градиентных ВПС той же природы, а также элементарным анализом.^{20–33}

В описанных выше исследованиях для получения второго полимера, имеющего градиент концентрации в первом полимере-матрице, использовали свободно-радикальное иницирование. Применение поликонденсации кажется, на первый взгляд, непрактичным, так как реакция может происходить в процессе набухания. При этом по достижении равновесия реагенты должны находиться в матрице почти в эквивалентном соотношении для образования высокомолекулярного конденсационного полимера. Тем не менее авторы работы³⁴ показали, что поликонденсация может быть весьма успешно использована для получения градиентных ВПС. Для этого сначала один из реагентов выдерживают в заранее сформированной полимер-матрице, затем матрицу помещают во

второй реагент или его раствор. При этом одновременно протекают диффузия и реакция поликонденсации между реагентами. Такой процесс можно назвать диффузионно-контролируемой поликонденсацией, происходящей в матрице в зоне смешения обоих компонентов.

Таким образом была получена градиентная ВПС, матрицей которой был сополимер 2-оксиэтилметакрилата с N-винилпирролидоном, а полимером, имеющим градиент концентрации, был полиуретан на основе диола или триола и 2,4,4(2,2,4)-триметилгексан-1,6-диизоцианата.

III. О термодинамической совместимости компонентов в слоях градиентных взаимопроникающих полимерных сеток

В процессе формирования ВПС на определенном этапе начинается микрофазовое разделение компонентов вследствие их термодинамической несовместимости, обусловленной образованием разнородных трехмерных структур.^{3, 20–22} Условия фазового разделения определяются как составом ВПС, так и скоростью формирования двух сеток. По-видимому, в градиентных ВПС в каждом слое фазовое разделение будет проходить до различных степеней, так как имеет место непрерывное послойное изменение соотношения компонентов. Следует заметить, что в сформированных ВПС микрофазовое разделение не завершено, поэтому образуются неравновесные «замороженные структуры», которые тем не менее кинетически устойчивы.^{3, 10}

В работе²³ на примере градиентной ВПС на основе полиуретана и сшитого полибутилметакрилата проведена оценка термодинамических параметров, позволяющих судить о совместимости компонентов в слоях, находящихся на разных расстояниях от поверхности образцов. Оценка изменения свободной энергии смешения составляющих сеток Δg_x проведена на основании анализа изотерм сорбции паров бензола образцами ВПС. На рис. 2 представлено изменение Δg_x в слоях ВПС по мере удаления от поверхности образца (от первого к четвертому слою). Как видно, величина Δg_x положительна, следовательно, компоненты несовместимы, как и в большинстве обычных ВПС.^{3, 24, 31–36} Абсолютная величина Δg_x зависит от глубины расположения слоя в образце. Этот факт обусловлен не только изменением состава сеток по мере приближения к сердцевине образца, но и изменением условий фазового разделения в каждом слое формирующейся ВПС.

Различная степень совместимости компонентов в слоях ВПС будет влиять на формируемую структуру, а вместе с тем и на свойства компонента в целом. Каждый слой

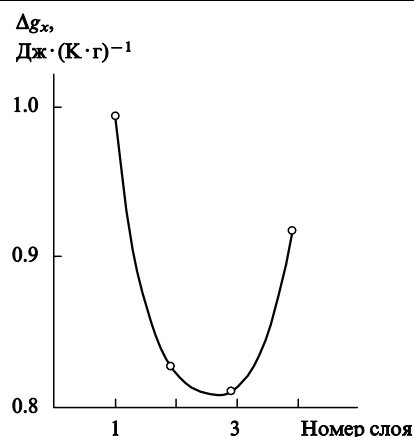


Рис. 2. Изменение свободной энергии смешения компонентов в слоях градиентной ВПС.

градиентной ВПС можно рассматривать как независимую двухфазную ВПС с разным составом фаз.²³ Рассматривая каждую фазу, возникающую в ходе неполного фазового разделения как независимую квазиравновесную ВПС,²⁴ авторы работы²³ оценили состав и соотношение этих фаз. Для этого они использовали уравнение Фокса,²⁵ предложенное для совместимых полимерных смесей, температуры стеклования, полученные с использованием метода дилатометрии как для индивидуальных сеток, так и для сеток в слоях градиентной ВПС. В градиентной ВПС на основе полиуретана T_g относится к одной из фаз, обогащенной ПУ или сополимером. Из соответствующих данных по температурам стеклования в ВПС и в слоях градиентных ВПС рассчитаны объемные доли ПУ в фазе, обогащенной ПУ, и сополимера в фазе, обогащенной сополимером.

На основании анализа полученных данных сделан вывод, что в слоях градиентных ВПС вследствие неполного фазового разделения образуются две фазы, состав которых зависит от условий фазового разделения в каждом слое. В результате вариации состава (а следовательно, термодинамической совместимости обеих сеток) степень сегрегации в каждом слое будет отличной от таковой для обычной ВПС того же состава.²³

Таким образом, градиентные ВПС представляют собой многокомпонентные системы, свойства которых определяются наличием не только градиента состава, но и градиента фазового состава, а также соотношением фаз в микрофазных системах.

IV. Релаксационные свойства и температуры переходов

Значительная часть исследований по градиентным ВПС посвящена изучению динамических механических свойств. На основании этих данных можно получить сведения о температурных переходах и совместимости компонентов в исследуемых системах. Так, для ВПС на основе ПММА и ПХЭА (матрица — ПММА)¹⁷ при изучении температурной зависимости модуля динамических потерь обнаружено два температурных перехода: один при 263 К, соответствующий ПХЭА, а другой при 383 К, соответствующий ПММА. Это однозначно свидетельствует о фазовом разделении и несовместимости компонентов в ВПС.

Однако для такой же ВПС, но с матрицей ПХЭА, наблюдали один переход в области между значениями T_g соответствующих гомополимеров. Температура перехода смещается к 323 К при концентрации ПММА до 50%, что, по мнению авторов работы¹⁷, свидетельствует в пользу отсутствия фазового разделения. Последний вывод, как будет показано ниже, вряд ли правомочен.

В работе²⁶ для качественной оценки влияния изменения состава на вязкоупругие свойства полимерного образца с градиентом температуры стеклования проведено моделирование механических релаксационных свойств полимера с градиентом состава. При этом в качестве модельного градиентного материала взята система, состоящая из 11 пластин, отличающихся температурой стеклования на известное число градусов, задаваемое величиной градиента.

На рисунке 3 представлены расчетные температурные зависимости действительной части комплексного модуля сдвига ($\lg G'$) модельного градиентного материала, при этом слои материала деформируются параллельно. Наличие градиента температуры стеклования приводит к появлению характерных температурных зависимостей, тем более пологих, чем больше градиент. Вместе с тем по мере увеличения градиента температуры происходит уменьшение высоты максимума тангенса угла механических потерь ($\text{tg} \delta$), расширение его и смещение на 8–10° в низкотемпературную область по сравнению с положением максимума $\text{tg} \delta$, обладающего высокой температурой стеклования. Было установ-

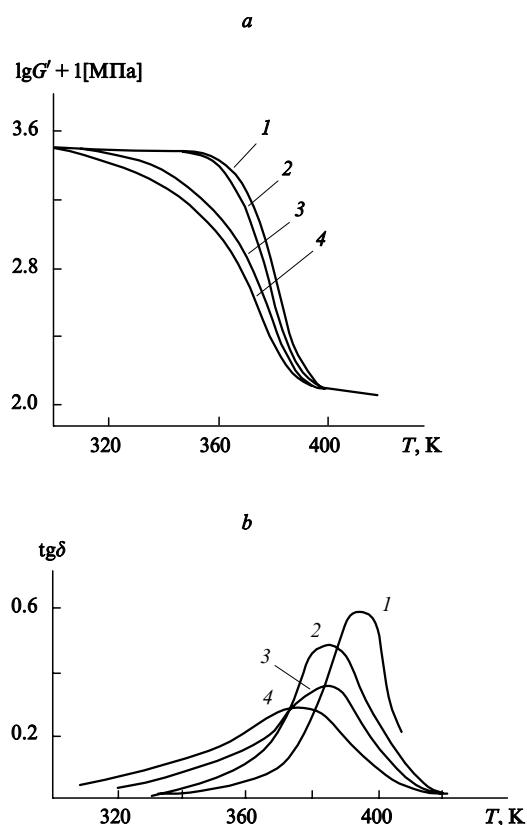


Рис. 3. Расчетные температурные зависимости $\lg G'$ (a) и $\text{tg} \delta$ (b) для градиентной модели ($n = 11$) при разных значениях градиента T_g , dT_g/dx , К: 1 — < 20; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 70 при параллельном деформировании компонентов.

лено также, что при формировании образца в направлении, совпадающем с направлением градиента (т.е. при последовательном деформировании слоев) характер температурных зависимостей $\lg G'$ и $\text{tg} \delta$ предопределяется свойствами компонентов, обладающих низкой температурой стеклования. Однако максимумы $\text{tg} \delta$ градиентных материалов смещаются в сторону высоких температур на 5–7° по отношению к максимуму $\text{tg} \delta$ соответствующего наиболее «низкотемпературного» компонента, причем изменение максимумов по высоте незначительно.

На основании полученных теоретических данных сделан вывод²⁶ о существенном расширении диапазона температур переходного состояния градиентных материалов, возрастающего по мере увеличения градиента температур. Важной особенностью материалов подобного рода является анизотропия свойств по разным направлениям, наиболее ярко проявляющаяся в предельных случаях, т.е. когда направление деформирования параллельно или перпендикулярно направлению градиента.

При проведении экспериментальных исследований в работах^{18,19} в определенной мере были подтверждены изложенные выше теоретические выводы. Были получены градиентные ВПС на основе ПУ сетчатой структуры и сополимера бутилметакрилата с диметакрилаттриэтиленгликолем¹⁸ или с олигокарбонатметакрилатом.¹⁹ Для сравнения получены также обычные ВПС того же химического состава.

На рисунке 4 представлены температурные зависимости $\text{tg} \delta$ для обычной ВПС на основе ПУ и сополимера бутилметакрилата с олигокарбонатметакрилатом, а также для их компонентов.¹⁹ Аналогичные зависимости получены и для другой ВПС близкой химической природы.¹⁸ Как видно,

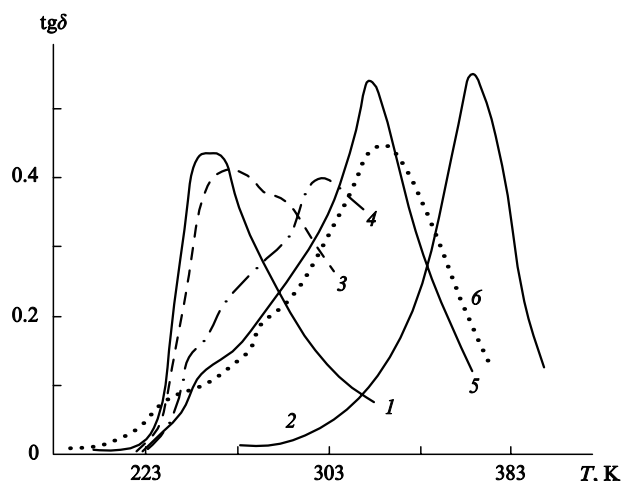


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ПУ, сополимера и ВПС на их основе с различным соотношением компонентов. 1 — ПУ; 2 — сополимер; 3–6 — ВПС, содержащие соответственно 10, 20, 30 и 40 мас.% сополимера.

максимум $\text{tg}\delta$ для ПУ наблюдается при 248 К, а для сополимера — при 366 К. Для ВПС с долей сополимера, равной 10 мас.%, температурная зависимость характеризуется наличием релаксационного α -перехода, соответствующего акрилатному компоненту, и проявляется в виде четко выраженного плеча в области температур 273–303 К на нисходящей ветви кривой (рис. 4, кривая 3). С увеличением доли сополимера в ВПС релаксационный максимум, соответствующий сополимеру, проявляется четче, и температурная область, в которой наблюдается данный переход, по мере увеличения концентрации сополимера в ВПС смещается к температурной области релаксационного α -перехода исходного сополимера (рис. 4, кривые 2–6).

Характер кривых 3–6 на рис. 4 указывает на то, что ВПС являются двухфазными системами, в которых оба компонента образуют непрерывные фазы.²⁷ При этом расширение температурной области α -перехода сополимера свидетельствует об образовании в ВПС в процессе формирования акрилатной сетки обширной межфазной области.

Расчет коэффициента сегрегации компонентов (α), проведенный по методике, предложенной авторами работы²⁸, показал, что для всех ВПС значение α находится в интервале от 0.3 до 0.5 и с увеличением доли сополимера в ВПС имеет тенденцию к снижению, т.е. степень сегрегации компонентов уменьшается.

Таким образом, обычные ВПС представляют собой двухфазные системы. Однако наблюдаемое смещение максимума $\text{tg}\delta$ по температурной шкале для сополимера в ВПС по сравнению с положением в индивидуальной сетке, а также его расширение свидетельствуют о неполном фазовом разделении компонентов при формировании ВПС. Это подтверждает данные о термодинамической несовместимости компонентов в ВПС той же химической природы.

Градиентные ВПС-1 и ВПС-2 с различным содержанием сополимера, равным 30 и 15% соответственно исследовали послойно как вдоль градиента концентрации сополимера, так и перпендикулярно ему.¹⁹ На рис. 5 представлены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ образцов, полученных из срезов перпендикулярно градиенту концентрации. На основании анализа семейства кривых, их формы, интенсивности и взаимного расположения на температурной шкале максимумов, соответствующих ПУ и сополимеру, авторы работы¹⁹ сделали вывод, что, во-первых, действительно наблюдается градиент распределения сополимера по мере удаления от поверхности образца, во-вторых, в градиентной ВПС-1,

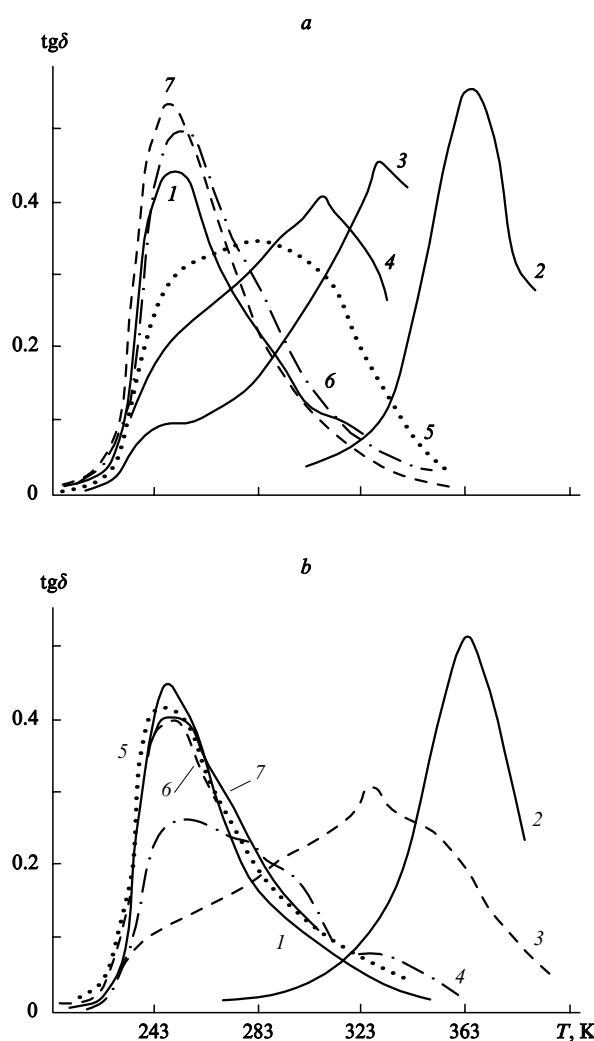


Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные из перпендикулярных срезов градиентных ВПС-1 (а) и ВПС-2 (б). 1 — ПУ; 2 — сополимер; 3–7 — 1-й, 2-й, 3-й, 4-й и 5-й срезы соответственно.

содержащей большее количество сополимера, непрерывность обеих фаз наблюдается на большем удалении от поверхности образца, чем для ВПС-2.

На основании полученной линейной зависимости температуры стеклования сополимера (T_g — температура, соответствующая высокотемпературному максимуму $\text{tg}\delta$) от состава для обычных ВПС вычислены средние значения концентрации сополимера в слоях градиентных ВПС. Так, в ВПС-1 первые три слоя содержат 38.6, 26.9 и 15.3% сополимера, а в ВПС-2 содержание сополимера в первом и втором слое составляло соответственно 38.6 и 10.6 мас.%, т.е. при большей средней концентрации сополимера в образце наблюдается более равномерное распределение по глубине образца.

При исследовании вязкоупругих свойств срезов, полученных вдоль градиента концентрации сополимера, обнаружены некоторые отличия (рис. 6).^{18,19} Для образцов, представляющих собой полный срез градиентной системы (рис. 6, кривые 2), наблюдается максимум в интервале 233–363 К. Для ВПС-1 максимум наблюдается при 308 К в области перехода сополимера, а в области релаксационного α -перехода ПУ имеет место четко выраженное плечо. Для ВПС-2 наблюдается один широкий максимум в виде плато, перекрывающего области релаксационных переходов обоих компонентов.

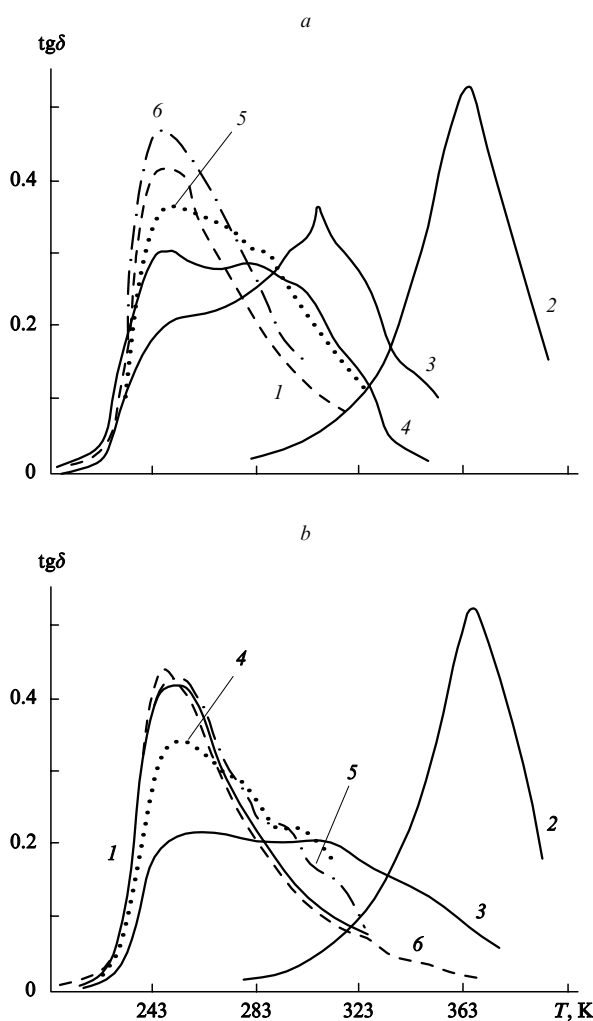


Рис. 6. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ образцов, полученных из продольных срезов градиентных ВПС-1 (а) и ВПС-2 (б). 1 — ПУ; 2 — сополимера; 3–6 — 1-й, 2-й, 3-й и 4-й срезы соответственно.

Наличие широких максимумов на кривых $\text{tg}\delta - T$, вероятно, является не результатом совместимости компонентов в ВПС, а свидетельствует о суперпозиции большого числа релаксационных максимумов в слоях с постепенно меняющимся составом.¹⁸ Эти данные согласуются с результатами моделирования,²⁶ они также объясняют появление единственного, но широкого перехода для системы ПММА – ПХЭА, который авторы статьи¹⁷ ошибочно посчитали доказательством совместимости компонентов.

На основании анализа данных динамической механической спектроскопии градиентных и обычных ВПС на основе ПУ и сополимера бутилметакрилата с олигокарбонатметакрилатом в работе¹⁹ проведено сравнение демпфирующих свойств этих систем. Известно,^{29,30} что одним из интегральных параметров, характеризующих способность материала рассеивать механическую энергию, является величина площади под кривой температурной зависимости мнимой части комплексного модуля упругости ($S_{E''-T}$), которая определяется интенсивностью и шириной температурного интервала релаксационного перехода. Для всех исследуемых образцов этот параметр был рассчитан по методу трапеций с использованием ПЭВМ. Для образцов обычных ВПС значения этого параметра были рассчитаны с использованием правила аддитивности.¹⁹

При рассмотрении результатов оказалось, что в общем демпфирующие свойства исследованных ВПС улучшаются по сравнению со свойствами исходных компонентов (значения $S_{E''-T}$ для ВПС выше). При этом для образцов градиентных ВПС, срезаемых перпендикулярно градиенту концентрации сополимера, с уменьшением концентрации последнего уменьшается и величина $S_{E''-T}$, а для срезов, сделанных вдоль градиента $S_{E''-T}$, наоборот, с уменьшением концентрации сополимера величина $S_{E''-T}$ увеличивается, т.е. наблюдается анизотропия свойств, что подтверждает выводы, сделанные в работе²⁶.

Кроме того, оказалось, что для образцов ВПС довольно близкой химической природы изменение демпфирующих свойств обычных и градиентных ВПС неодинаково: так, для ВПС на основе ПУ и сополимера бутилметакрилата и диметакрилаттриэтиленгликоля¹⁸ градиентные ВПС по демпфирующим характеристикам превосходят обычные ВПС, а для ВПС на основе того же ПУ и сополимера бутилметакрилата с олигокарбонатметакрилатом¹⁹ наблюдалась противоположная картина.

Таким образом, анализ результатов исследования релаксационных характеристик обычных и градиентных ВПС свидетельствует о существенном различии их вязкоупругих свойств. При этом результаты моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

V. Механические свойства градиентных взаимопроникающих полимерных сеток

В некоторых работах проведено исследование прочностных характеристик градиентных ВПС. Так, Мартин¹⁷ при исследовании ВПС на основе ПММА и ПХЭА установил, что градиентные ВПС отличаются от обычных ВПС и гомополимеров более высокой энергией разрушения, причем для градиентных ВПС с ПММА-матрицей и 30 мас.% ПХЭА деформация при разрушении возрастала на порядок по сравнению с чистым ПММА, а прочность ВПС с ПХЭА-матрицей и 50 мас.% ПММА — в 10–15 раз выше, чем у ПХЭА.

Исследование механических характеристик градиентных ВПС на основе ПММА и метилметакрилата (ММА) показало,¹³ что если чистый ПММА (при 373 К) разрушается при 2%-ном растяжении, то градиентный ВПС, содержащий ~10 мас.% ММА, разрывается при 10%-ном растяжении. Введение 19 мас.% ММА приводит к разрушению образца ВПС только при 80%-ном растяжении. На рис. 7 приведены зависимости напряжения — деформация образцов ПММА – ММА, полученных в виде градиентного полимера, ВПС последовательного отверждения и статистического сополимера.¹³ Как видно, градиентный полимер имеет

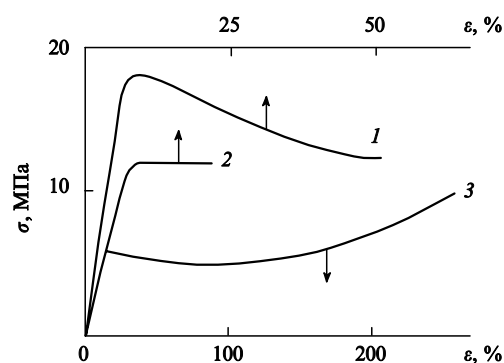


Рис. 7. Кривые напряжение — деформация градиентного полимера (1), ВПС (2) и статистического сополимера (3) метилметакрилата и метилакрилата.

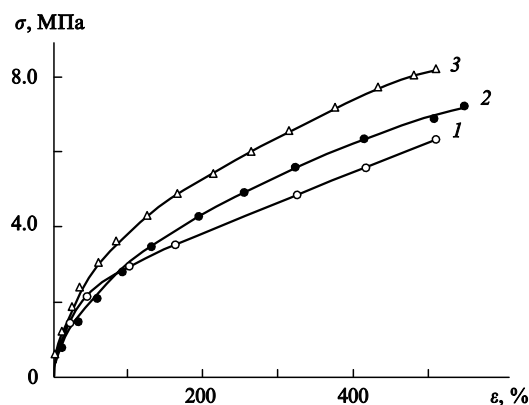


Рис. 8. Кривые напряжение–деформация для полиуретана (1), обычной ВПС, содержащей 33.7 мас.% сополимера бутилметакрилата с диметакрилаттриэтиленгликолем (2) и градиентной ВПС, содержащей 33.7 мас.% сополимера (3).

самое высокое напряжение при разрыве и у него самая большая площадь под кривой напряжение–деформация.

При сравнительном исследовании механических свойств обычных и градиентных ВПС на основе ПУ и сополимера бутилметакрилата с диметакрилаттриэтиленгликолем (при одном и том же соотношении компонентов) было показано (рис. 8), что для градиентных ВПС наблюдаются самые высокие прочностные показатели:¹⁸ увеличивается площадь под кривой напряжение–деформация, растет модуль Юнга (наклон начального участка кривой 3 выше, чем кривой 2).

Таким образом, при создании в полимерном материале градиента концентрации компонентов имеет место тенденция к улучшению его механических свойств. Для объяснения этих явлений предложено несколько гипотез.^{13, 17} Одна из них заключается в том, что градиентную ВПС рассматривают как совокупность бесконечного множества слоев, состав и модули упругости которых монотонно изменяются при удалении от поверхности в глубь образца. При деформации образца все слои растягиваются в одинаковой степени, напряжение в каждом слое соответствует его модулю. Такое распределение напряжений способствует развитию пластической деформации, а не хрупкому разрушению, и приводит к увеличению разрывных удлинений и энергии разрушения.

Другая гипотеза связывает повышение прочности градиентных ВПС с уменьшением дефектности поверхностных слоев. Можно предположить, что введение эластомера в поверхностный слой «жесткой» матрицы ингибирует рост трещин и тем самым увеличивает напряжение, необходимое для инициирования трещин. Исследование морфологии образцов подтвердило, что наличие эластичной оболочки может повысить напряжение образования «трещин».¹⁷ При поверхностные слои (после разрыва образца) оказались более гладкими, чем внутренние области образца.

Для подтверждения или опровержения предложенных гипотез необходимы дальнейшие исследования с использованием более широкого круга градиентных ВПС.

VI. Использование принципа формирования градиентных взаимопроникающих полимерных сеток для получения градиентных линз и других полимерных материалов

В настоящее время полимеры с нелинейными оптическими свойствами нашли широкое применение в технике,^{35, 36} в частности, получен ряд полимерных материалов на основе ВПС с нелинейными оптическими характеристиками,^{37–39} обладающими определенными преимуществами как по сравнению с неорганическими материалами, так и с другими

классами полимеров.^{38, 39} В этом плане интересными являются исследования по созданию градиентных линз или градиентов — светофокусирующих элементов на основе прозрачных материалов, обладающих параболическим распределением показателя преломления.^{40–51} Такие линзы успешно применяются в оптоэлектронике и волновой оптике (согласующие устройства, делители пучков света), в приборостроении и медицинской технике.

В большинстве работ синтез градиентов сопровождается формированием градиентных ВПС. Впервые на возможность получения градиентов из градиентных полимеров было указано в работе⁴⁰. Для этого в гелеобразную матрицу цилиндрической формы, состоящую из форполимера диаллил-изофталата (ДАИФ, 70 мас.% мономера + смесь линейного и сшитого полимера), диффундировал мономер метилметакрилат с меньшим, чем у ДАИФ, показателем преломления. Создаваемое в процессе диффузии распределение показателя преломления «закреплялось» путем дополимеризации. При этом достигались перепады показателя преломления $\Delta n_D \approx \pm 0.04$, что значительно превышает возможность диффузионной технологии в неорганических стеклах.⁴²

Аналогичная полимерная система была использована авторами исследований^{41, 42, 44} при получении светофокусирующих элементов (СФЭ). Были детально изучены физико-химические процессы, лежащие в основе получения таких элементов. Рассмотрены процессы обменной диффузии в системе ДАИФ–ММА с использованием уравнения Фика. Проанализировано влияние различных параметров (время диффузии, температура, концентрация диффузанта и др.) на изменение показателя преломления в СФЭ.

Так, было установлено,⁴¹ что изменение коэффициента диффузии с изменением концентрации диффузанта существенно не меняет оптимальных условий диффузии, а в ряде случаев ухудшает распределение n_D по сравнению со случаем постоянного коэффициента диффузии. Для создания максимального перепада n_D по сечению СФЭ было предложено⁴⁰ добавлять в диффузанта (ММА) инициатор полимеризации — перекись бензоила. Учитывая то обстоятельство, что для расчета профиля n_D в условиях, когда протекают реакции полимеризации, пользоваться уравнением Фика нельзя, авторы работы⁴¹ предложили учитывать выход из диффузии части молекул ММА и ДАИФ. Они модифицировали ряд уравнений для расчета коэффициента диффузии, рассчитали изменения концентрации ММА и ДАИФ в процессе изготовления СФЭ, а также изменения профиля n_D по сечению образца.

Отмечено,⁴¹ что очень важным с точки зрения получаемого распределения n_D является использование мономеров, способных на ранних стадиях полимеризации образовывать сетку. При изучении влияния температуры на изменение распределения n_D по сечению СФЭ было показано, что до определенных температур реакция полимеризации незначительно влияет на профиль n_D , но при высоких температурах, например при 353 К, уже через 20 мин влияние реакции полимеризации отражается на изменении распределения n_D . При изготовлении полимерных СФЭ следует учитывать также эффект исчезновения градиента n_D по сечению СФЭ с последующим его восстановлением.⁴¹

Существенным выводом, сделанным в работах^{39, 40}, является заключение о необходимости подбора систем, обладающих способностью резко увеличивать скорость полимеризации при достижении определенной конверсии. Это свойство, называемое гель-эффектом, присуще многим винильным мономерам при их блочной радикальной полимеризации. Гель-эффект играет важную роль при создании градиентных линз из градиентных ВПС на основе ДАИФ и ММА⁴⁴ и на основе стирол–диметакрилатэтиленгликоль (ДМТГ)–ММА.^{43, 45, 50} Особенностью последней системы является то, что в определенный момент времени после начала диффузии ММА в заполимеризованную матрицу,

состоящую из стирола и ДМТГ, происходит быстрая спонтанная сополимеризация мономеров матрицы и диффузанта до практически полной конверсии. После прекращения процесса диффузии происходит закрепление созданного на данный момент времени профиля n_D .

Задача заключается в том, чтобы закрепление распределения n_D происходило в тот момент, когда оно ближе всего к идеальной форме,^{43, 48} ибо в этом случае исключается отдельная стадия закрепления созданного в процессе диффузии распределения показателя преломления, характерная для других систем,⁴⁸ на которой трудно избежать ухудшения диффузионного распределения n_D .

В работах^{43, 45} предложена математическая модель процесса формирования профиля распределения n_D , и на основании анализа результатов моделирования процессов диффузии и сополимеризации в системе стирол–ДМТГ–ММА сделан вывод: если подобрать количество инициатора и температуру такими, чтобы гелевый эффект начинался при распределении n_D , близком к виду

$$n_D(r) = n_0 \operatorname{sech}(\alpha r) \simeq n_0 \left(1 - \frac{\alpha^2 r^2}{2}\right),$$

где n_0 — показатель преломления на оси линзы, r — радиус графана, α — константа распределения, то распределение сохранится и получаемая градиентная линза будет обладать хорошим оптическим качеством. Экспериментально подтверждены результаты моделирования и предложен оптимальный режим изготовления полимерных градиентных элементов на основе сополимера стирола с ДМТГ и ММА.^{43, 45}

Дальнейшее исследование диффузионного молекулярного обмена в системе ДАИФ–малеиновый ангидрид (матрица)–ММА (пенетрант) позволило установить диффузионные аномалии⁵² при использовании образцов различного диаметра. Было установлено, что для образцов диаметром от 5 до 12 мм применима дисковая модель для описания молекулярного диффузионного обмена в изучаемой системе. Для образцов же большего диаметра (от 12 до 30 мм) наблюдалось как бы убыстрение диффузии, кроме того, экспериментальные кривые распределения показателя преломления (РПП) отличались от фиковского РПП.^{53, 54} В исследовании⁵⁴ высказаны представления, согласно которым поверхностная объемная доля пенетранта может возрастать до равновесного значения, причем скорость изменения объемной доли пенетранта (на поверхности и в любой точке) определяется скоростью деформации ползучести, зависящей от осмотического давления, возникающего в полимере при набухании. При этом предполагается, что продольная вязкость уменьшается экспоненциально с возрастанием концентрации пенетранта. По предположению авторов работы⁵², концентрация пенетранта на границе увеличивается достаточно медленно, так что при малых временах (диффузия в образцы небольших диаметров) не достигаются условия, при которых происходит резкое уменьшение вязкости, сопровождающееся скачкообразным ростом коэффициента диффузии. Таким образом, механизм диффузии в образцах небольших диаметров близок к фиковскому, в то время как при переходе к образцам большого диаметра (увеличение времени диффузии) равновесная концентрация достигает порогового значения. После достижения порогового значения происходит резкий скачок коэффициента диффузии и на кривых РПП начинает формироваться фронт, который можно рассматривать как движущуюся границу пенетранта, что эквивалентно уменьшению эффективного диаметра образца во времени. В пользу предложенного объяснения диффузионной аномалии свидетельствует то, что в образцах большого диаметра удается достичь большего перехода n_D по сечению практически равного теоретическому, в отличие от образцов малого диаметра. Таким образом, найдено

разумное объяснение наблюдаемым диффузионным аномалиям и получен интересный вывод: геометрический фактор (изменение размеров образцов) имеет важное значение при получении градиентов с заданным РПП.

В работе⁵⁵ продемонстрирована возможность использования градиентных ВПС различной природы для получения полимеров с жесткими наружными, мягкими внутренними и промежуточными зонами и непрерывно меняющимся составом.

Для получения материалов с гидратирующей поверхностью, которые могут заменить защитные покрытия в артериовенозных шунтах, использована градиентная ВПС на основе оксидиленметакрилатных мономеров и силиконового каучука.⁵⁶

На примере градиентных ВПС на основе полиуретана и сшитых полимеров, состоящих из 2-оксидиленметакрилата и *N*-винилпирролидона^{34, 57–59} продемонстрирована возможность создания гранул из гидрогелей, поверхностный слой которых представляет градиентную ВПС, действующую как мембрана, позволяющая регулировать миграцию поглощенных гранулами водорастворимых лекарств. Это дает возможность создавать новые формы лекарственных препаратов с пролонгирующим действием.

Градиентные ВПС являются перспективными для получения материалов для вибро- и шумозащиты.^{4, 18} Возможно применение принципа получения градиентных ВПС и в других областях. Так, перспективным представляется использование ВПС в качестве адгезивов, особенно для полимерных субстратов. При этом, как показано в работе⁵⁹, образуется адгезионное соединение, представляющее собой градиентную ВПС. Авторы использовали ВПС на основе полиуретана и сополимера ММА с диметакрилаттриэтиленгликолем (ДМТЭГ) для склеивания вулканизированного натурального каучука (НК) с поливинилхлоридом (ПВХ). Было установлено, что вследствие диффузии мономеров ММА и ДМТЭГ в полимерные материалы и последующего отверждения композиции образуются две градиентные ВПС: на границе раздела с НК формируется трехкомпонентная градиентная ВПС, состоящая из НК, ПУ и сополимера, а на границе раздела с ПВХ — трехкомпонентная ВПС, состоящая из ПВХ, ПУ и сополимера соответственно. При этом толщина переходного слоя на границе раздела с НК достигает 30 мкм, а на границе с ПВХ — 20 мкм. Толщину переходных слоев, а также адгезионную прочность можно регулировать, изменяя время контакта неотвержденной композиции с НК и ПВХ, а также применяя различные способы получения ВПС-адгезива, а именно преполимеризационного ММА, или же одновременное смешение компонентов и последующее отверждение композиции.

В работе⁶⁰ показана перспективность метода получения градиентных ВПС для улучшения физико-механических характеристик синтетических волокон и органопластиков на их основе. Это было продемонстрировано на примере полиамидных волокон, которые подвергались набуханию в течение различного времени в спиртовом растворе фенолформальдегидного олигомера, содержащего отвердитель, с последующим отверждением связующего. В результате в поверхностном слое волокна формировалась градиентная ВПС, матрицей которой является полиамид, а отвержденная фенолформальдегидная смола распределялась в ней с определенным концентрационным градиентом. Физико-химическое исследование полученных волокон показало, что модифицированные волокна лучше смачиваются растворами фенольного олигомера, улучшается их теплостойкость: температура начала деструкции возрастает до 373 К, потеря массы в интервале 373–473 К в 2 раза меньше, чем у исходных волокон. При этом улучшаются и прочностные свойства волокон при комнатной и повышенных температурах. Прочность отвержденного олигомера в поверхностном слое волокон (рис. 9) изменяется немонотонно. На кривой имеется два

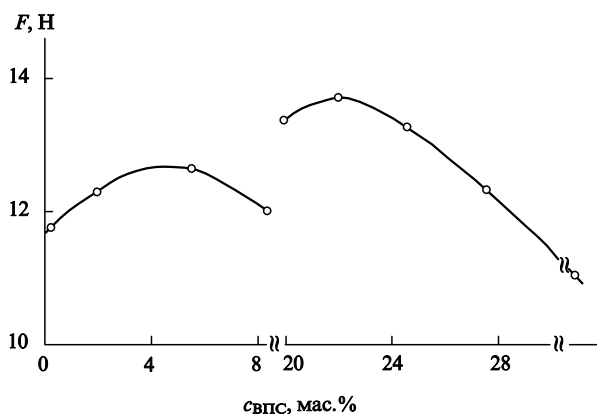


Рис. 9. Зависимость прочности капроновой комплексной нити при 373 К от наличия ВПС в ее поверхностном слое.

максимума в области содержания ВПС 1.8–4.5 и 22 мас. %. Величина разрушающего напряжения при сжатии органофенопластов, полученных из модифицированных волокон, на 50% выше, чем полученных из исходных, т.е. использование метода получения градиентных ВПС перспективно для получения органопластов с повышенными физико-механическими характеристиками.

VII. Заключение

Получение градиентных ВПС — один из перспективных методов направленного модифицирования поверхностных слоев полимеров трехмерной структуры, позволяющий придавать им качественно новые характеристики — улучшать оптические и механические свойства композитов на их основе, изменять релаксационное поведение и пр.

Варьирование степени термодинамической совместимости сетки-матрицы с диффундирующим в нее мономером или полимером и условий диффузионного процесса (времени диффузии, температуры) позволяет направленно регулировать толщину слоя с градиентом состава и вместе с тем получать полимерные композиты с заданными характеристиками.

Количество полученных и исследованных к настоящему времени градиентных ВПС, к сожалению, невелико. Однако уже сейчас ряд материалов на основе ВПС этого типа находит вполне определенное применение в различных областях техники и биомедицины. Как часто бывает, работы в области получения и практического использования градиентных ВПС опережают исследования в области изучения механизма их формирования, структуры, взаимосвязи между структурой и физико-химическими свойствами. Между тем при формировании градиентных ВПС меняется не только соотношение компонентов в слоях, но и условия формирования, в частности условия фазового разделения в слоях градиентных ВПС, что должно приводить к изменению морфологических особенностей и свойств этих слоев по сравнению с ВПС, полученными обычными способами.

Исследования в этом направлении только начаты. Сведения о послойном изменении морфологии в градиентных ВПС ограничены. Представляется интересным получить многокомпонентные ВПС с градиентом состава и исследовать их формирование и свойства. Анализ имеющихся данных по градиентным ВПС не позволяет пока сделать определенные выводы о причинах возникновения у них различных свойств. Возможно, при определенном изменении условий формирования можно получить тот или другой градиент для одной и той же полимерной системы. Все отмеченные и другие перечисленные вопросы требуют дальнейших исследований для

создания новых градиентных систем. Синтез градиентных ВПС открывает новые перспективы для получения полимерных материалов и пока даже трудно предсказать, какими разнообразными комбинациями свойств будут обладать эти системы. Кроме того, дальнейшие исследования в области градиентных ВПС, так же как и других типов ВПС, весьма существенны с точки зрения развития теории формирования многокомпонентных полимерных систем и принципов получения композиционных полимерных материалов на их основе.

В заключение следует отметить, что синтез градиентных ВПС — только один из путей получения градиентных полимерных материалов. Существуют и другие способы. Особенно интересными являются появившиеся недавно исследования^{61–64}, в которых развито принципиально новое направление в создании градиентных полимерных материалов на основе сетчатых сополимеров. С целью получения упругих полимерных материалов, в которых модуль упругости плавно меняется в пределах одного образца в заданном направлении (в отсутствие переходных слоев и границ раздела), использован подход, основанный на создании частосетчатых структур, содержащих объемные жесткие узлы, связанные гибкими линейными цепями регулируемой длины. Создание таких структур продемонстрировано экспериментально на примере синтеза сетчатых полиизоциануратов, где роль узла выполняли изоциануратные циклы с примыкающими к ним ароматическими ядрами, а роль межузлового фрагмента — достаточно короткие, но гибкие кремнийорганические цепочки^{61,62} или короткие цепи на основе олигомерного сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена.⁶⁴ В результате получены материалы, в которых модуль упругости плавно изменяется в пределах одного образца в заданном направлении в интервале от 4.5 МПа до 2.0 ГПа, т.е. осуществлен плавный переход от резины к пластмассе. Принципиально важным является следующий вывод: несмотря на то что для синтезированных материалов интервал модулей перекрывает значения, характерные для переходной зоны из стеклообразного в высокоэластическое состояние, полученные материалы обнаруживают не вязкоупругие, а упругие свойства, например как стекла или резины.⁶⁴ Исследования в этом направлении активно продолжаются.

Данный обзор написан в процессе работ, проводимых при поддержке Международного научного фонда (грант UAZ 000).

Литература

1. J.R.Millar. *J. Chem. Soc.*, 1311 (1960)
2. *Полимерные смеси*. (Под ред. Д.Пола, С.Ньюмена). Мир, Москва, 1981
3. Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева. В кн. *Взаимопроникающие полимерные сетки*. Наукова думка, Киев, 1978. С.160
4. L.H.Sperling. In *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*. Plenum, New York; London, 1981. P.260
5. H.L.Frisch. *Br. Polym. J.*, **17**, 149 (1985)
6. L.H.Sperling. In *Polymer Blends: Processes, Morphology and Properties*. Pol.-ital. Joint Seminar of Multicomponent Polymer Systems (Lodz, 1982). V.2. Plenum, New York; London, 1984. P.1
7. L.H.Sperling. *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 17 (1985)
8. Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева. *Успехи химии*, **55**, 2086 (1986)
9. Ю.С.Липатов, Т.Г.Алексеева. *Успехи химии*, **61**, 2187 (1992)
10. Л.М.Сергеева, Ю.С.Липатов. В кн. *Физикохимия многокомпонентных полимерных систем*. Т.2. Наукова думка, Киев, 1986
11. Л.М.Сергеева. В кн. *Физикохимия и модификация полимеров*. Наукова думка, Киев, 1987. С.55
12. Nidhi Gupta, A.K.Srivastava. *Polym. Int.*, **35**, 109 (1994)
13. G.Akivali, K.Biliyar, M.Shen. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2419 (1976)
14. G.Akivali, A.Labban. *IUPAC Macro, Florence, 1980. (International Symposium on Macromolecules)*. V.3, 1980. P.264

15. M.Dror, M.Z.Elsabee, G.C.Berry. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1741 (1981)
16. M.Z.Elsabee, M.Dror, G.C.Berry. *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2151 (1983)
17. G.C.Martin, E.Enssani, M.Shen. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1465 (1981)
18. Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева, Л.В.Карабанова, В.Ф.Росовицкий, Л.А.Горбач, Н.В.Бабкина. *Механика композит. материалов*, **6**, 1028 (1988)
19. А.А.Бровко, Л.М.Сергеева, Л.В.Карабанова, Л.А.Горбач. *Укр. хим. журн.*, **61**, 7 (1995)
20. Л.М.Сергеева, Г.М.Семенович, Л.В.Карабанова, Т.Э.Липатова, Ю.С.Липатов. *Докл. АН СССР*, **288**, 1134 (1986)
21. Yu.S.Lipatov, O.P.Grigoryeva, G.P.Kovernik, V.V.Shilov, L.M.Sergeeva. *Makromol. Chem.*, **186**, 1401 (1985)
22. Ю.С.Липатов, О.П.Григорьева, Л.М.Сергеева, В.В.Шилов. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 335 (1986)
23. Yu.S.Lipatov, L.V.Karabanova, L.A.Gorbach, E.D.Lutsyk, L.M.Sergeeva. *Polym. Int.*, **28**, 99 (1992)
24. Yu.S.Lipatov. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C30**, 209 (1990)
25. T.G.Fox. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **2**, 123 (1956)
26. Ю.С.Липатов, Л.Н.Перепелицина, В.Ф.Бабич. *Механика композит. материалов*, **4**, 585 (1986)
27. J.A.Manson, L.H.Sperling. In *Polymer Blends and Composites*. Plenum, New York, 1976. P.440
28. В.Ф.Росовицкий, Ю.С.Липатов. *Докл. АН СССР*, **283**, 910, (1985)
29. J.D.Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York, 1980
30. L.H.Sperling, J.J.Fay, C.J.Murphy, D.A.Thomas. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **38**, 99 (1990)
31. H.L.Frisch, A.Yu.Grosberg. *Macromol. Theory Simul.*, **2**, 517 (1993)
32. D.J.Hourston, M.G.Huson. *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1753 (1992)
33. A.Mathew, P.C.Deb. *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2145 (1992)
34. K.F.Mueller, S.J.Heiber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4043 (1982)
35. S.Esmer, J.F.Valley, R.Lytel, F.Lipscombg, T.E.Van Eck, D.G.Girton. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2272 (1992)
36. P.N.Prasad, D.J.Williams. In *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. Wiley, New York, 1991. P.59
37. S.Marturunkakul, J.I.Chen, L.Li, R.J.Jeng, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Chem. Mater.*, **5**, 592 (1993)
38. J.I.Chen, S.Marturunkakul, L.Li, R.J.Jeng, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Macromolecules*, **26**, 7379 (1993)
39. S.Marturunkakul, J.I.Chen, L.Li, X.L.Jiang, R.J.Jeng, S.K.Sengupta, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Polymer Preprint, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Meeting*. Washington, DC, 1994
40. Y.Ohtsuka. *Appl. Phys.*, **23**, 247 (1973)
41. Н.Б.Галимов, В.И.Косяков, Р.М.Минкова, И.К.Мосевич, А.Н.Рамазанов, Л.Ю.Тихонова, А.Ш.Тухватулин, М.Л.Шевченко. *Журн. прикл. химии*, **54**, 1552 (1981)
42. В.И.Косяков, Л.И.Гинзбург. В кн. *Диффузионные явления в полимерах*. ИХФ, Черноголовка, 1985. С.86.
43. Е.И.Кривченко, Л.И.Гинзбург, Л.Н.Набатова, А.Ш.Тухватулин, В.И.Косяков, С.Н.Садиков. В кн. *Синтез и свойства полимеров и сополимеров стирола*. ЛПИ, Ленинград, 1985. С.54
44. Т.Л.Бухбиндер, В.И.Косяков. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 625 (1986)
45. Е.И.Кривченко, Р.В.Матвиенко, В.П.Павлова, В.П.Будтов, М.И.Гандельсман, Е.И.Егорова, Л.И.Гинзбург. *Пласт. массы*, **4**, 26 (1988)
46. Y.Ohtsuka, J.Nakamoto. *Appl. Phys.*, **29**, 559 (1976)
47. Ф.Б.Бронфин, В.Г.Ильин, Г.О.Карапетян, Г.Я.Лившиц, В.М.Максимов, Д.К.Саттаров. *Журн. прикл. спектроскопии*, **18**, 523 (1973)
48. K.Jga, N.Yamamoto. *Appl. Opt.*, **16**, 1305 (1977)
49. N.Yamamoto, K.Jga. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1437 (1978)
50. А.с. 722128 СССР; *Бюл. изобрет.*, (31), 35 (1980)
51. В.Р.Дуфлот, Ю.А.Чикин, Л.Ю.Тихонов, В.И.Косяков. В кн. *Пятая конференция по химии и физикохимии олигомеров. (Тез. докл.)*. ИХФ, Черноголовка, 1994. С.123
52. Т.Л.Бухбиндер, В.И.Косяков, А.Ш.Тухватулин. *Высокомолекулярные соединения*, **33Б**, 246 (1991)
53. G.Camera-Roda, G.C.Sarti. *Transp. Theory Stat. Phys.*, **15**, 1023 (1986)
54. C.-Y.Hui, K.-C.Wu, R.C.Lasky, J.Kramer. *J. Appl. Phys.*, **61**, 5129 (1987)
55. Пат. 3833404 США (1974)
56. P.Predecki. *J. Biomed. Mater. Res.*, **8**, 487 (1974)
57. G.C.Berry, M.Dror. In *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. (Preprints)*. V.38, 1978. P.465
58. M.Dror, M.Z.Elsabee, G.C.Berry. *Biomater. Med. Devices Artif. Organs.*, **7**, 31 (1979)
59. D.Jia, Y.Pang, Xi Liang. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **32**, 817 (1994)
60. Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева, О.М.Новикова, М.И.Глуховская. *Хим. волокна*, **4**, 14 (1983)
61. А.А.Аскадский, Г.И.Суров, В.А.Панкратов, Ц.М.Френкель, А.А.Жданов, Л.И.Макарова, А.С.Маршалкович, Л.Г.Радченко. *Высокомолекулярные соединения*, **32А**, 1517 (1990)
62. А.А.Аскадский, Г.И.Суров, В.А.Панкратов, Ц.М.Френкель, Л.И.Макарова, А.А.Жданов, И.В.Благодатских, А.В.Пастухов. *Высокомолекулярные соединения*, **32А**, 1528 (1990)
63. Заявка № 5054649 РФ; Положительное решение 05(034193) от 18.02.93 г.
64. А.А.Аскадский, Л.М.Голенева, К.А.Бычко. *Высокомолекулярные соединения*, **37А**, 829 (1995)

GRADIENT INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS: PREPARING AND PROPERTIES

L.M.Sergeeva, L.A.Gorbach

*Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences
48, Khar'kovskoe shosse, 253160 Kiev, Ukraine, Fax +7(044)552-4064*

Methods for preparation, as well as physico-chemical and mechanical properties of the gradient interpenetrating polymer networks (IPNs) have been considered. The results of studies on viscoelastic properties, tensile strength, and other mechanical parameters of gradient IPN layers have been presented. Comparison of the properties of both traditional and gradient IPNs of the same chemical nature have been done. The data on the change of thermodynamical compatibility of components per layer in gradient IPNs have been presented.

Bibliography — 64 references.

Received 27th March 1995