



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

инж. Цветомир Стефков Цонев

**РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОЛИМЕРНИ
КОМПОЗИТИ С ЕФЕКТ НА ПАМЕТ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност 5.10 Химични технологии

(Технология на композитни материали)

Научни ръководители: Проф. д-тн Санчи Ненкова
Проф.д-р Михаел Херцог

Научно жури:

1. Проф.д-тн Николай Дишовски - председател
2. Проф.дхн Румяна Величкова - рецензент
3. Доц.д-р Петър Велев - рецензент
4. Проф.д-р Михаел Херцог
5. Доц.д-р Валентин Диков

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 134 страници, съдържа 43 фигури и 14 таблици. Цитирани са 234 литературни източника. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен катедрен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 17.12.2013 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 03.04.2014 от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Настоящата дисертационна работа е разработена и написана по време на работата ми в Technische Hochschule - Wildau, Германия. Бих искал да се възползвам от възможността да благодаря на всички, които направиха този престой и разработване на дисертацията ми възможни.

Сърдечно благодаря на научните ми ръководители проф. д-н Санди Ненкова и Prof. Dr. Michael Herzog за ценните напътствия, съвети и подкрепа при разработването и оформянето на дисертационната работа.

Благодаря на Prof. Dr. Dr. h. c. Gerhard Behrendt и доц. д-р Розета Евтимова за гласуваното доверие, компетентната помощ и конструктивните забележки при оформянето на дисертационната работа.

Благодаря на колегите си от Technische Hochschule – Wildau

И не на последно място специални благодарности на семейството ми за неоценимата подкрепа, търпимост и кураж.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ПЕП- полимери с ефект на памет

T_s - температура на прехода

R_f - степен на фиксиране на формата

R_r - степен на възстановяване на формата

ЕП- ефект на памет

E_g - модул при стъкловидно състояние

E_r - модул при високо- еластично състояние

E_g / E_r - еластично съотношение

ДСК- диференциална сканираща калориметрия

ДМА- динамичен механичен анализ

ПУЕП- полиуретани с ефект на памет

МДИ- 1-изоциано-4-[(4-изоцианофенил)метил] бензол

МС- меки сегменти

ТС- твърди сегменти

ПТМГ- политетраметилен гликол

БД- бутан 1,4- диол

ПКЛ- поликапролактон

ОДО- 1- октадеканол

ЕПК- Еластични Помнещи Композити

ВНТ- въглеродни нанотръби

ВНВ- въглеродни нановлакна

ТЕОС- тетраетоксисилан

ПОСС- полихидрал олигомерни силсескоксани

ИЧФТ- инфрачервената спектроскопия с Фурие-трансформация

ХД- хексан 1,6- диол

ПВБ- поливинил бутирал

МКЦ- микрокристална целулоза

G' - модул на съхранение при хлъзгане

G'' - модул на загубите при хлъзгане

$\tan \delta$ - тангенс на загубите

3GO- 2-[2-[2-(2-ethylhexanoyloxy)ethoxy]ethoxy]ethyl 2-ethylhexanoate

ВЪВЕДЕНИЕ

Полимерите с ефект на памет принадлежат към групата на интелигентните материали, към които се проявява значителен изследователски интерес в последните години, поради големите възможности за тяхното приложение. Освен това се смята, че те представляват подходящи заместители на „интелигентните” сплави (shape memory alloys), поради еластичността, биосъвместимостта и възможността за модифицирането им в широки граници. Способността на полимерите с ефект на памет да запомнят зададената им форма, в някои случаи дори превъзхожда тази на сплавите с ефект на памет.

Откриването на ефекта на памет от Chang и Read през 1932 [1], представлява революционна крачка в областта на активните материали. Смята се, че един материал проявява ефект на памет, ако е възможно деформиране, фиксиране във временна форма и последващо възстановяване на постоянната форма, само при прилагане на външен стимул – напр. температура, светлина и т.н. Термично индуцираният ефект на памет е свързан с прилагането на определена критична температура. Най- широко използваният „помнещ” материал е Ni- Ti сплав (Nitinol) [2]. Помнещите формата си сплави притежават превъзходни свойства, като например– малки размери, висока здравина и т.н. и имат широко техническо приложение [3-8], но за сметка на това имат и недостатъци като висока производствена цена, ограничено възстановяване на формата и значителна токсичност.[9,10] Поради това се търсят заместители на тези материали, като такива на керамична [11-13] или полимерна основа [14-18].

Към полимерите с ефект на памет се проявява все по- голям интерес поради тяхното научно и технологично значение [16-18]. Те позволяват много по- висока степен на деформация и значително по- широк спектър от физико-механични свойства в сравнение със сплавите с ефект на памет или материали с ефект на памет на керамична основа. Освен това други техни преимущества са: ниска производствена цена, ниско тегло и лесна обработка. Полимерите предлагат допълнителни предимства, дължащи се на факта, че могат да бъдат биосъвместими, нетоксични, а също и биоразградими.

Основна част от полимерите с ефект на памет са полиуретанови системи. Полиуретаните заемат шеста позиция, с около 6% от пазара на полимерни материали, доказвайки се като едни от най-разпространените продукти, използвани в бита и индустрията. Полиуретаните са силно зависими от петролните суровини. Ето защо се търсят нови алтернативи за производство и заместители. Използването на отпадни продукти, със сигурност е ценна алтернатива.

Основното приложение на поливинил бутирала е в производството на ламинати, използвани като предпазни стъкла в автомобилната индустрия,

Автореферат

самолетостроенето и строителството. В световен мащаб около 65% от произведения поливинил бутирал се използва в автомобилната индустрия. Алтернатива на складирането на отпадъците от поливинил бутирал в сметища е механично рециклиране, което води до получаване на смесен отпадък, с различна молекулна структура и свойства. До момента е открито минимално приложение на този смесен отпадък, който може да съдържа частици стъкло и минимални количества различни полимери.

В тази връзка използването на отпадни продукти и влагането им като изходни компоненти за синтез на полиуретанови компоненти е нова и неизследвана област, която заслужава по-обстойна и задълбочена работа.

Настоящата дисертационна работа е свързана с разработване и изследване на полимерни композити с ефект на памет, получени с използването на отпадни продукти.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Целта на дисертационната работа е да се изследва възможността за получаване на композитни материали, от нови полиуретани, с ефект на памет, на база отпаден поливинилбутирал и активен целулозен пълнител.

За изпълнение на целта са поставени следните задачи:

1. Да се синтезират полиуретани от отпаден поливинилбутирал, изоцианатен преполимер и удължител на веригата;
2. Да се охарактеризират получените полиуретани и да се установи дали притежават ефект на памет;
3. Да се изследва на влиянието, оказвано от факторите на околната среда, върху полиуретаните с ефект на памет, чрез изкуствено стареене;
4. Да се изработят и охарактеризират полимерни композити, с ефект на памет, на база новите полиуретани и активен целулозен пълнител;
5. Изследване на възможността за внедряване в производството.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Експерименталната част на дисертационната работа, отнасяща се до получаване на ПУЕП композити, включва проведените изследвания и получените резултати, оформени в четири направления:

- ❖ получаване на полиуретанови преполимери и разработване на полимери с ефект на памет;
- ❖ изследване на влиянието на факторите на околната среда върху получените ПУЕП, изкуствено стареене;
- ❖ изработване на композити с използването на целулозен пълнител ;
- ❖ установяване на възможности за тяхното приложение в производството.

1. Получаване и охарактеризиране на полиуретановите преполимери

Полиуретановите преполимери са изготвени по стандартния метод, описан в методичната част. Рецептурите и работните условия са посочени в таблица 2.

Таблица 2. Рецептури и работни условия за получаване на преполимери

Проба	Lupranol 1100		Desmodur 44M		Реакционно време [мин.]	Температура [°C]
	[mol]	[%тегл.]	[mol]	[%тегл.]		
PrL 4.1	1	51,9	4	48,1	52	75
PrL 4.2	1	46,4	5	53,6	22	75

1.1. Определяне на изоцианатно съдържание

Определянето на изоцианатното съдържание се извършва по титрометричен метод, описан в методичната част. Теоретично изчислените и практически определените чрез титруване стойности са представени в таблица 3.

Таблица 3. Стойности на изоцианатното съдържание на преполимери

Проба	Теоретично определено изоцианатно съдържание [%]	Практически определено изоцианатно съдържание [%]
PrL 4.1	12	11,9
PrL 4.2	14	14,2

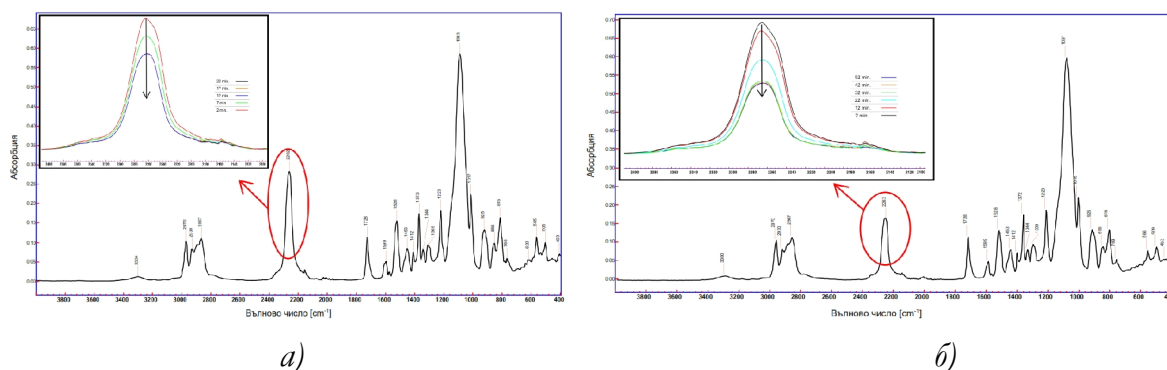
Въз основа на посочените в таблица 3 данни може да се направят следните заключения:

- ❖ в преполимерите не са налице нереагирани ОН- групи от полиола или количеството им е пренебрежително малко;
- ❖ в преполимерите не са протекли странични реакции.

1.2. Инфрачервена спектроскопия

С цел проследяване превръщането на изходните компоненти, изоцианат и полиол, в краен продукт, е използвана инфрачервена спектроскопия, с интервал на сканиране от 5 минути. Измерването се преустановява при получаване на три идентични ИЧ спектрални криви.

На фигура 10 са представени спектри на проби PrL 4.1 (а) и PrL 4.2 (б). Абсорбционните ивици отговарящи на хидроксилните групи на полиола и аминните групи на новополучената полиуретанова структура се променят с времето и се повлияват силно от водородните връзки. Ивицата при $\sim 3480\text{ cm}^{-1}$ описва свързаните с водородни връзки етерни групи на полипропилен гликола и интензитетът $\square$ намалява с напредване на реакцията. Ивицата при $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ се свързва с NH групите на новополучения полиуретанов преполимер и интензитетът $\square$ нараства с напредване на реакцията.



Фигура 10. Спектрални ивици на преполимери: а) PrL 4.1 и б) PrL 4.2

Абсорбционните ивици отговарящи на $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групи се появяват при 2262 cm^{-1} $\square$ 2265 cm^{-1} , като интензитетът им намалява в хода на реакцията. Промяната в поглъщането може да се използва за проследяване на превръщането на изоцианатните групи в хода на реакцията. Въз основа на теоретично изчислените количества реагенти се очаква, че около 65% (PrL 4.1) и 58% (PrL 4.2) от изоцианатните групи ще реагират с хидроксилните групи на дълговерижния полиол, при реакцията на получаване на изоцианатен преполимер. Полученият преполимер притежава остатъчни изоцианатни

Автореферат

групи– 35% (PrL 4.1) и 42% (PrL 4.2), който ще участват в реакцията с хидроксилните групи на ПВБ и удължителя на веригата до получаване на ПУЕП.

Не се наблюдават ивици в диапазона 1650 cm^{-1} до 1708 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} и 1783 cm^{-1} до 1776 cm^{-1} , което се свързва с алофанатни групи, карбамиди и димери. От това може да се заключи, че тези реакции или не протичат, или са в такъв мащаб, че могат да се пренебрегнат при процеса на получаване на преполимерите.

Въз основа на спектроскопския анализ е установено времето за пълно превръщане на изходните компоненти в краен продукт, т.е. реакционното време за PrL 4.1 и PrL 4.2 □ 52 и 22 минути съответно.

2. Получаване и охарактеризиране на полиуретани с ефект на памет

2.1. Получаване на полиуретани с ефект на памет

Фирма Schrmbeck посочва, че предоставеният от тях рециклат е със средна молекулна маса $25\,000\text{ g/mol}$. За определяне на еквивалентната маса на рециклирания ПВБ е извършена серия определяне на хидроксилно число и в последствие е взета средна стойност. На база усреднената стойност на хидроксилното число е изчислена еквивалентната маса на рециклирания ПВБ, който се използва като хидроксилсъдържащ компонент за синтез на полиуретановите структури. На таблица 4 са посочени рецептурите за получаване на ПУЕП на база еквивалентна маса.

Таблица 4. Рецептури за получаване на ПУЕП на база еквивалентна маса

Проба	ПВБ		хексан 1,6-диол		PrL 4.1		PrL 4.2		ТС [%]
	[g]	[Eq]	[g]	[Eq]	[g]	[Eq]	[g]	[Eq]	
SMPU30	86,87	0,056	13,13	0,222	97,3	0,278			30
SMPU35	81,87	0,053	18,13	0,307	126	0,36			35
SMPU40	77,19	0,050	22,81	0,386			128,05	0,436	40
SMPU45	69,65	0,045	30,35	0,514			164,18	0,559	45

На таблица 5 са посочени рецептурите за получаване на ПУЕП на база молни съотношения.

Автореферат

Таблица 5. Рецептури за получаване на ПУЕП на база молни съотношения

Проба	Desmodur44M	Lupranol1100	ПВБ	1,6-хексан диол	TCT [%]
	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	
SMPU30	4	1	0,08	2,92	30
SMPU35	4	1	0,055	2,945	35
SMPU40	5	1	0,058	3,942	40
SMPU45	5	1	0,04	3,96	45

Въз основа на литературния обзор е установено, че най-добри показатели на ефекта на памет се наблюдават при полиуретани съдържащи твърди сегменти в границите 35%-45%. Изготвена е серия от термопластични сегментирани полиуретани състоящи се от твърди и меки сегменти, образуващи двуфазова микроструктура. Фазовото разделяне се дължи на вътрешна несъвместимост между меките и твърдите сегменти. Твърдите сегменти (изоцианат и удължител на веригата) са изградени от полярни материали и могат да образуват $C=O-NH$ - водородни връзки и да се натрупват или агрегират в подредени домейни, а меките сегменти, дълговерижен полиетер или полиестер полиол, образуват аморфни домейни.

Свойствата на получените материали силно зависят от степента на микрофазово разделяне и морфологичните характеристики на домейните. С цел получаване на материали с еластомерно поведение, е необходимо количеството на меки сегменти да надвишава количеството на твърдите сегменти. В такъв случай фазовата структура е оформена от отделни твърди сегменти разпределени в меката матрица

2.2. Охарактеризиране на полиуретани с ефект на памет

2.2.1. ИЧ- спектроскопия с Фурие трансформация

Ивици свързани с amino, асиметрична и симетрична метиленова, карбонилна и етерна групи се наблюдават съответно при 3318 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} и 2870 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} и 1080 cm^{-1} . Липсата на абсорбционна ивица при 2260 cm^{-1} е индикатор на пълното превръщане на изходните продукти. Не се наблюдават ивици в диапазона 1650 cm^{-1} до 1708 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} и 1783 cm^{-1} до 1776 cm^{-1} , което се свързва с алофанатни групи, карбамиди и димери. От това може да се заключи, че тези реакции или не протичат, или са в такъв мащаб, че могат да се пренебрегнат при процеса на получаване на полиуретаните. В таблица 6 са представени характерни за полиуретани ивици, а на фигура 11 са представени ИЧ спектри на ПУЕП от полиуретановата серия.

Автореферат

Таблица 6. Спектрални ивици характерни за полиуретанови системи, получени на база на експерименталната работа.

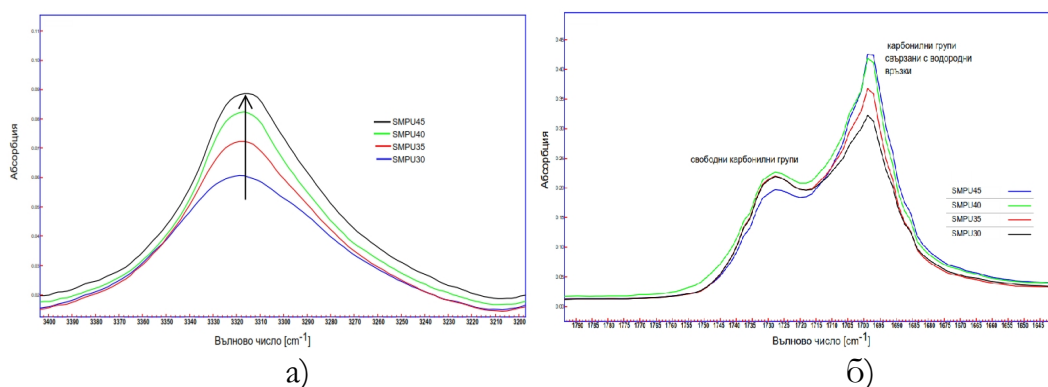
Функционални групи	Вълново число [cm ⁻¹]
ν NH (свързани с водородни връзки)	3318
ν (CH ₂) асиметрични трептения	2930
ν (CH ₂) симетрични трептения	2870
ν C=O (свободни) [Amide I]	1727
ν C=O (свързани с водородни връзки) [Amide I]	1700
Ароматен пръстен + δ (NH)	1600
δ (NH) + ν (C-N) [Amide II]	1530
Ароматен пръстен + δ (NH)	1413
Ароматен пръстен + δ (NH) + ν (C-N)	1309
δ (NH) + ν (C-N) [Amide III]	1220
ν (C-O-C)	1080

ν – валентно трептене

δ – деформационно трептене

➤ Анализ на водородните връзки

Водородните връзки играят ключова роля в определянето на фазовото разделяне и здравината на твърдите домейни. –NH- групите играят роля на електрон донор, а C=O и -O- на електрон акцептори. Плътноста на водородните връзки, между уретановите структури, нараства с нарастване на концентрацията на уретановите групи. Сумираните взаимодействия между твърдите сегменти са достатъчно силни, за да осигурят псевдо омрежена структура между линейните полиуретанови вериги, така, че полученият полимер да притежава (при стайна температура) физичните характеристики на ковалентно омрежен полимер. Водородните връзки е възможно да бъдат определени и изследвани с помощта на ИЧ спектроскопия. Фазовото разделяне, при полиуретани, е възможно да се характеризира чрез измерване на интензитета и позицията на валентните трептения на свързаните с водородни връзки –NH- групи. На фигура 13.са представени характеристични ивици а) –NH- и б) C=O на ПУЕП с различно количество твърди сегменти



Фигура 13. Характеристични ивици а) $-NH$ и б) $C=O$ на ПУЕП с различно количество твърди сегменти.

Абсорбционните ивици на $-NH$ - групи, несвързани с водородни връзки, се наблюдават при 3450 cm^{-1} , докато ивиците на свързаните с водородни връзки amino групи, отличавайки се с по-ниска честота, се наблюдават при 3300 cm^{-1} до 3200 cm^{-1} . Точното им положение зависи от здравината на водородните връзки. Ивиците отговарящи на свободните карбонилни групи се появяват при $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$, а на свързаните с водородни връзки при $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$. При стайна температура $\sim 90\%$ от вторичните amino групи са свързани с водородни връзки, докато процентът на свързаните с водородни връзки карбонилни групи е значително по-нисък- 30% до 50% . Карбонилната абсорбционна ивица може да се раздели на три интервала. Абсорбционни ивици на карбонилните групи не участващи в образуването на водородни връзки се наблюдават при 1732 cm^{-1} , карбонилни групи образуващи малък брой водородни връзки при 1708 cm^{-1} , а карбонилни групи образуващи голям брой водородни връзки се наблюдават при 1685 cm^{-1} [207, 208, 209]. В настоящата дисертационна работа ивиците при 1698 cm^{-1} и 1714 cm^{-1} се свързват съответно с образуващите голям брой водородни връзки карбонилни групи и образуващите малък брой водородни връзки карбонилни групи. Слабото отклонение от описаните в литературата стойности на абсорбционните ивици се дължи на разликата в използваните изходни компоненти. С увеличаване на количеството твърди сегменти карбонилният пик при 1698 cm^{-1} се разширява, като това се дължи на образуването на по-големи ТС домейни. Освен това с нарастване на количеството твърди сегменти пикът при около 1714 cm^{-1} намалява, сливайки се с абсорбционната ивица при 1698 cm^{-1} . Този ефект се свързва с нарастване на степента на фазово разделяне, с нарастване на количеството твърди сегменти.

2.2.2. Диференциална сканираща калориметрия

Температурата, при която полимерите преминават от стъкловидно във високо-еластично състояние се нарича температура на встъкляване, като полимера преминава в стъкловидно състояние, когато движението на полимерните сегменти е ограничено при температури под $T_{вст}$. Във високо-еластично състояние полимерът е мек и еластичен. ДСК е използвана за определяне на $T_{вст}$ на меките сегменти и определяне на структурата на сегментираните полиуретани.

В зависимост от концентрацията на меки сегменти, при полиуретаните се наблюдават следните вариации в структурата: непрекъсната твърда фаза, в която е разпръсната мека фаза ($MC < 30\%$); непрекъсната мека фаза, с разпръснати в нея твърди домейни ($MC > 65\%$) и двупосочно непрекъснати (bicontinuous) фази (MC около 50%). [210, 211, 212] Възможно е определяне на фазовото разделяне на база стойността на енталпийния скок ΔC_p , при прехода в стъкловидно състояние. [213, 214]

Смята се, че ΔC_p при $T_{вст}$ е пропорционален на масата на полимерните вериги, участващи в прехода. Не се очаква меките сегменти разпръснати в твърдата фаза да окажат влияние върху ΔC_p , поради ограничената си подвижност. Степента на фазово смесване може да се представи със следното отношение:

$$\frac{\Delta C_p(T_{вст})}{\Delta C_{p0}(T_{вст})} \quad (8)$$

, където ΔC_p отговаря на сегментирания полиуретан, а ΔC_{p0} на чистия мек сегмент (ПВБ). Предполага се, че стойността на ΔC_p на твърдата фаза в интервала, в който е извършено измерването е пренебрежително малка и се пренебрегва. При частично смесване $T_{вст}$ на меката фаза би трябвало да нарастне, поради наложените ограничения върху свободата на ротация на сегментите.

Температурите на прехода, промяната в топлинните капацитети (ΔC_p) и специфичната топлината на топене (ΔH_m) са представени в таблица 8.

На база ДСК термограмите може да се заключи, че с нарастване на количеството твърди сегменти, нараства и температурата на встъкляване на меката фаза. Забелязва се, че ΔC_p намалява прогресивно с нарастване на количеството на твърдите сегменти, което може да се свърже с намаляване на фракцията на меката фаза. Съотношението $\Delta C_p / \Delta C_{p0}$ намалява с нарастване на количеството ТС. Няма ясно обяснение защо с нарастване на количеството на ТС нараства и фазовото смесване. Най-вероятното обяснение е образуване на различни морфологии, при които меките сегменти изпитват по-голямо

Автореферат

ограничение на подвижността и нарастване на количеството образувани водородни връзки. С нарастване на количеството твърди сегменти прехода при $T_{вст}$ се стеснява и е все по-трудно различим, което се обяснява с частично смесване на двете фази.

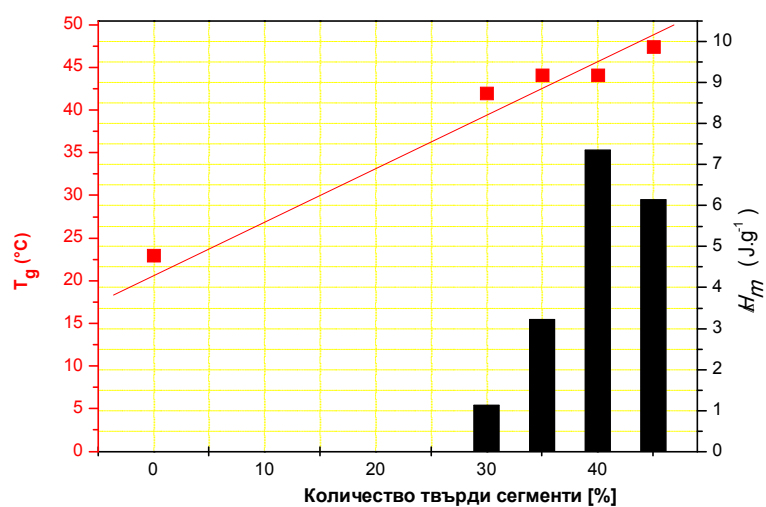
В температурния диапазон около 180- 200°C се наблюдава фазов преход от първи порядък свързан със стапяне на твърдите сегменти. От данните посочени в таблица 8 се забелязва, че ΔH_m нараства, с нарастване на количеството твърди сегменти, което е индикатор, че фракцията и степента на подреденост на твърдите сегменти нараства.

Забелязва се, че максималната стойност на ΔH_m е при проба SMPU40, от което може да се предположи, че настъпва фазова инверсия между 40% и 45% съдържание на твърди сегменти. Трябва да се вземе под внимание фактът, че ПВБ фазата при 40% ТС съдържа в действителност около 52% ТС, ако се вземе под внимание пластификаторът използван за пластифициране на ПВБ (20-25%). [215] При SMPU45, реалното количество твърди сегменти е около 58%, което значително надхвърля 50% бариера. Температурата на прехода в температурния диапазон 40°C до 50°C може да се използва като индикатор на относителната чистота на меките сегменти, а площта на пика на стапяне рефлектира върху качеството и степента на кристалност на МДИ/ХД твърди сегменти. Колкото е по-голямо количеството на твърдите сегменти разпръснати в меката матрица и по-висока степента на омрежване, толкова по-висока ще бъде $T_{вст}$ и по-тесен интервала на прехода.

Таблица 8. Температури на прехода, топлинни капацитети и специфична топлина на топене на ПУЕП

Проба	$T_{вст}$ (МС) [°C]	T_m (ТС) [°C]	$\Delta C_p / \Delta C_{p0}$	ΔH_m [J/g]
ПВБ	23	-	-	-
SMPU30	42	191,1	0,32	1,121
SMPU35	44,3	188,2	0,29	3,223
SMPU40	44,1	188,1	0,18	7,346
SMPU45	47,4	188	0,16	6,134

На фигура 16 е представена графичната зависимост на $T_{вст}$ и ΔH_m от количеството твърди сегменти.



Фигура 16. Зависимост на $T_{гст}$ и ΔH_m от количеството твърди сегменти

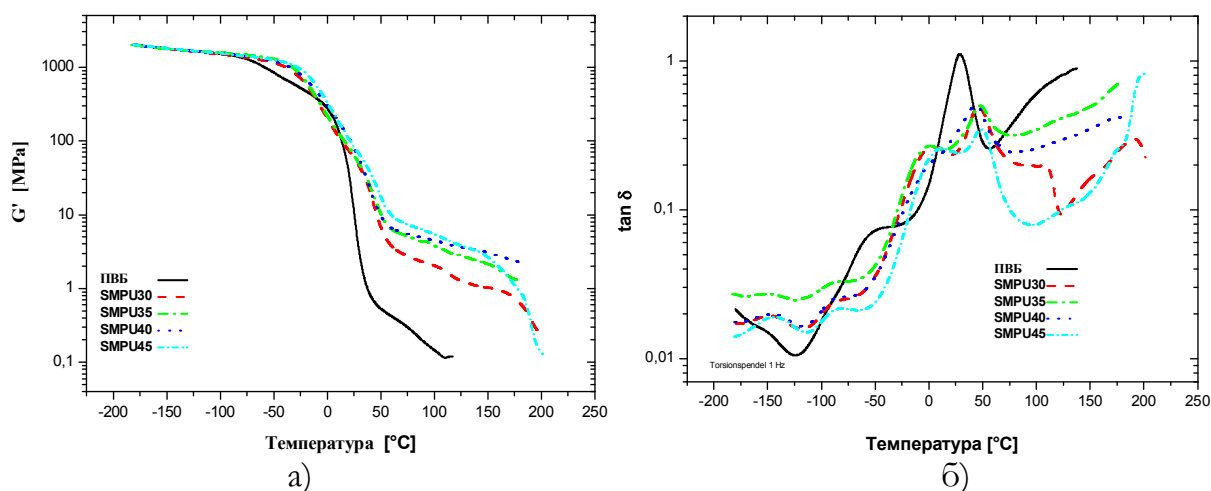
2.2.3. Динамичен механичен анализ

Температурите на встъкляване на меките сегменти и на стапяне на твърдите сегменти на ПУЕП на база ДМА са представени в таблица 9

Таблица 9. Температури на встъкляване на меките сегменти и на стапяне на твърдите сегменти на база ДМА

Проба	$T_{гст1}$ (МС) [°C]	$T_{гст2}$ (МС) [°C]	T_m (ТС) [°C]
SMPU30	1	45	190,6
SMPU35	1	48	-
SMPU40	5	44	-
SMPU45	10	49	201,4

На фигура 19 са съпоставени а) G' и б) $\tan\delta$ на изходния ПВБ и полиуретаните с ефект на памет



Фигура 19. Съпоставяне на а) G' и б) $\tan \delta$ на изходния ПВБ и полиуретаните с ефект на памет

От представените на фигура 19 зависимости на G' и $\tan \delta$ от температурата се наблюдава рязка промяна в областта на $T_{\text{вст}}$ (40- 50°C). Стойностите на G' , при високо- еластичното плато, са индикатор на химично и/или физично омрежване и нарастват с нарастване на количеството твърди сегменти. Забелязва се, че стойностите на G' нарастват, с нарастване на количеството твърди сегменти, като G' нараства трикратно при увеличаване на количеството твърди сегменти от 30% до 45%. От посочените данни може да се заключи, че с нарастване на количеството твърди сегменти нараства и степента на омрежване. В конкретния случай омрежването е физично- водородни връзки. Нарастването на количеството твърди сегменти води до увеличаване на водородните връзки, като това твърдение се подкрепя и от данните получени чрез инфрачервена спектроскопия.

Стойностите на G' намаляват драстично при прехода между стъкловидно и високо- еластично състояние. Високата стойност на еластичното съотношение (G'_g / G'_r), позволява лесно оформяне на материала при $T > T_g$ и високо съпротивление на деформация при $T < T_g$. Високият модул при стъкловидно състояние (G'_g) допринася за запазване на формата на материала при етапа на охлаждане и премахване на напрежението, а високия модул при високо- еластично състояние (G'_r) спомага за бързото възстановяване на формата при нагряване. Стойностите на модула на съхранение при стъкловидно състояние, при високо- еластично състояние и еластичното съотношение са представени в таблица 10.

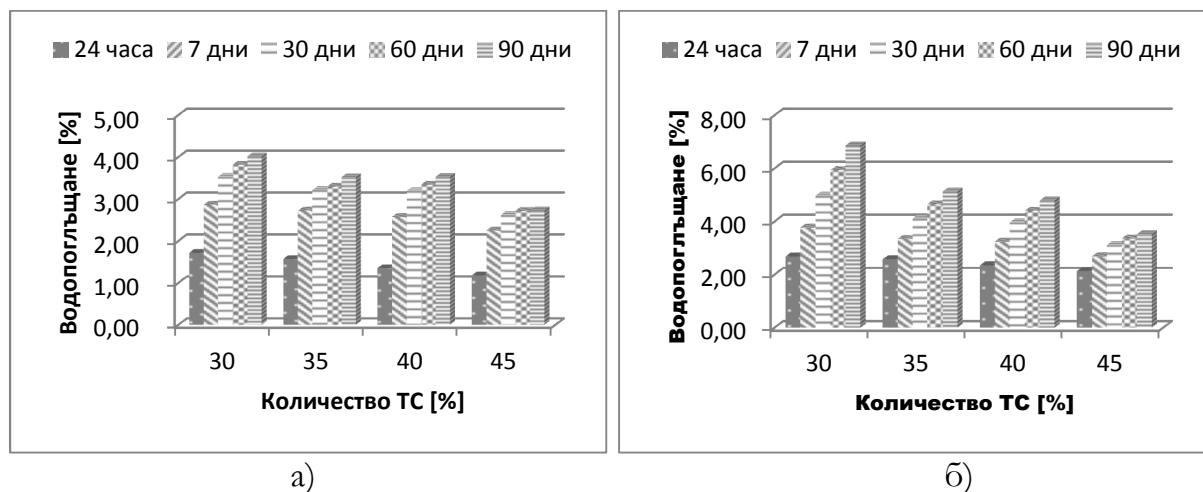
Таблица 10. Стойности на модула на съхранение при стъкловидно състояние (G'_g), при високо-еластично състояние (G'_r) и еластичното съотношение (G'_g / G'_r)

Проба	G'_g [MPa]	G'_r [MPa]	G'_g / G'_r
SMPU30	1088	3,7	294
SMPU35	1137	5,7	199
SMPU40	1325	6,9	192
SMPU45	1422	10,1	140

Факторът на загубите е свързан с подвижността на молекулите, а именно релаксационното време, чиято температурна зависимост определя ефекта на памет при сегментирани полиуретани. Поради тази причина $T_{вст}$ измерена на база максимума на кривата на $\tan \delta$ може да се определи като температура на прехода, задействаща ефекта на памет. За всички ПУЕП от серията максимумът на $\tan \delta$ се измества към по-високи температури с нарастване на количеството твърди сегменти. С нарастване на количеството твърди сегменти пикът на кривата на $\tan \delta$ се стеснява и интензитетът му намалява. Стойностите на $\tan \delta$ в температурния диапазон в близост до $T_{вст}$ намаляват с нарастване на количеството твърди сегменти (30% - 0,5 ; 45% - 0,3), като стойностите на $\tan \delta$ показват, че изготвените ПУЕП се отличават с добра ентропийна еластичност и притежават добри дампферни свойства.

2.2.4. Водопоглъщане

Материалите с ефект на памет намират разнообразно приложение и за това е необходимо да се изследва, влиянието оказвано върху тях от външните фактори. Излагането на ПУЕП на действието на вода, водни разтвори или водни дисперсии инициира хидролизни процеси, които се ускоряват с повишаване на температурата. На фигура 20 са представени графичните зависимости на количеството погълната вода, като функция от времето при а) 23°C и б) 50°C.



Фигура 20. Водопоглъщане при: а) 23°C и б) 50°C

От представените графични зависимости, ясно се забелязва, че количеството на погълнатата вода нараства прогресивно с времето и се достига насищане след престой на пробите в дейонизирана вода около 3 месеца. През първите 24 часа количеството погълната вода при стайна температура е в рамките на 1-2%, а при 50°C 2-3%. В последствие, количеството погълната вода намалява с напредване на времето. Максимални стойности на водопоглъщането се наблюдават при проба SMPU30, а най-ниски при SMPU45, както при стайна температура, така и при 50°C. Наблюдава се ясно изразена зависимост между количеството твърди сегменти и погълнатата вода. С нарастване на количеството твърди сегменти водопоглъщането намалява, поради намаляване на свободния обем, като твърдите сегменти играят ролята на усилващ агент, който ограничава подвижността на полимерните вериги. Водопоглъщането зависи също и от взаимодействието на водните молекули с полимерните вериги. С увеличаване на количеството твърди сегменти, нараства и количеството водородни връзки, водещо до ограничаване на подвижността на веригите и като следствие намаляване на стойностите на погълнатата вода.

Количеството погълната вода нараства с повишаване на температурата. При пробите темперирани при 50°C се наблюдава повишено водопоглъщане, тъй като температурата е по-висока от $T_{вст.}$ на меките сегменти и като следствие нараства подвижността на полимерните вериги. Освен това при повишаване на температурата е възможно отслабване или разкъсване на връзки между отделните сегменти, водещо до по-високи стойности на водопоглъщането.

За сравнение е използвано водопоглъщането при стандартен ПУЕП (MM3520 Mitsubishi Heavy Industries– термопластичен полиестер на база МДИ, адипинова киселина, етилен гликол, етилен оксид, пропилен оксид, БД и бисфенол А с $T_{вст.}=35^{\circ}\text{C}$) след 10 дни престой във вода– 4,8%. [218]

2.2.5. Физико- механични свойства

Физико- механичните свойства на ПУЕП с вариращо количество ТС са изследвани чрез изпитване на опън, при стайна температура, при 45°C ($\sim T_{\text{вст.}}$) и при 60°C, като пробите показват очакваното еластомерно поведение. Модулът на еластичност, якостта на опън и удължението при скъсване са определени, както е описано в методичната част.

➤ *Влияние на количеството твърди сегменти върху физико- механичните свойства*

Якостта на опън се намира в тясна зависимост от структурните параметри и дефектите на пробата. Счупването на пробата е многостепенен процес, който повлиява прогресивното разкъсване на молекулните вериги, пресичащи равнината на счупването. Процесът преминава през следните етапи: образуване на микропукнатини; нарастване на образуваните микропукнатини и достигане на нестабилност, водеща до катастрофална повреда. В действителност пукнатини се формират около нехомогенност, напр. чужда частица, гел, празнина или повърхностна пукнатина. За хомогенни некристализиращи еластомери, при температури над $T_{\text{вст.}}$, веригите са изключително подвижни, което позволява лесното образуване на пукнатини. Смята се, че ТС представляват ефективен усилващ агент, ако обемната им фракция надвишава 20% тегловни, размерът им е по- малък от 0,1 μm и температурата им на стапяне значително надвишава температурта, при която се извършват измерванията. [219]

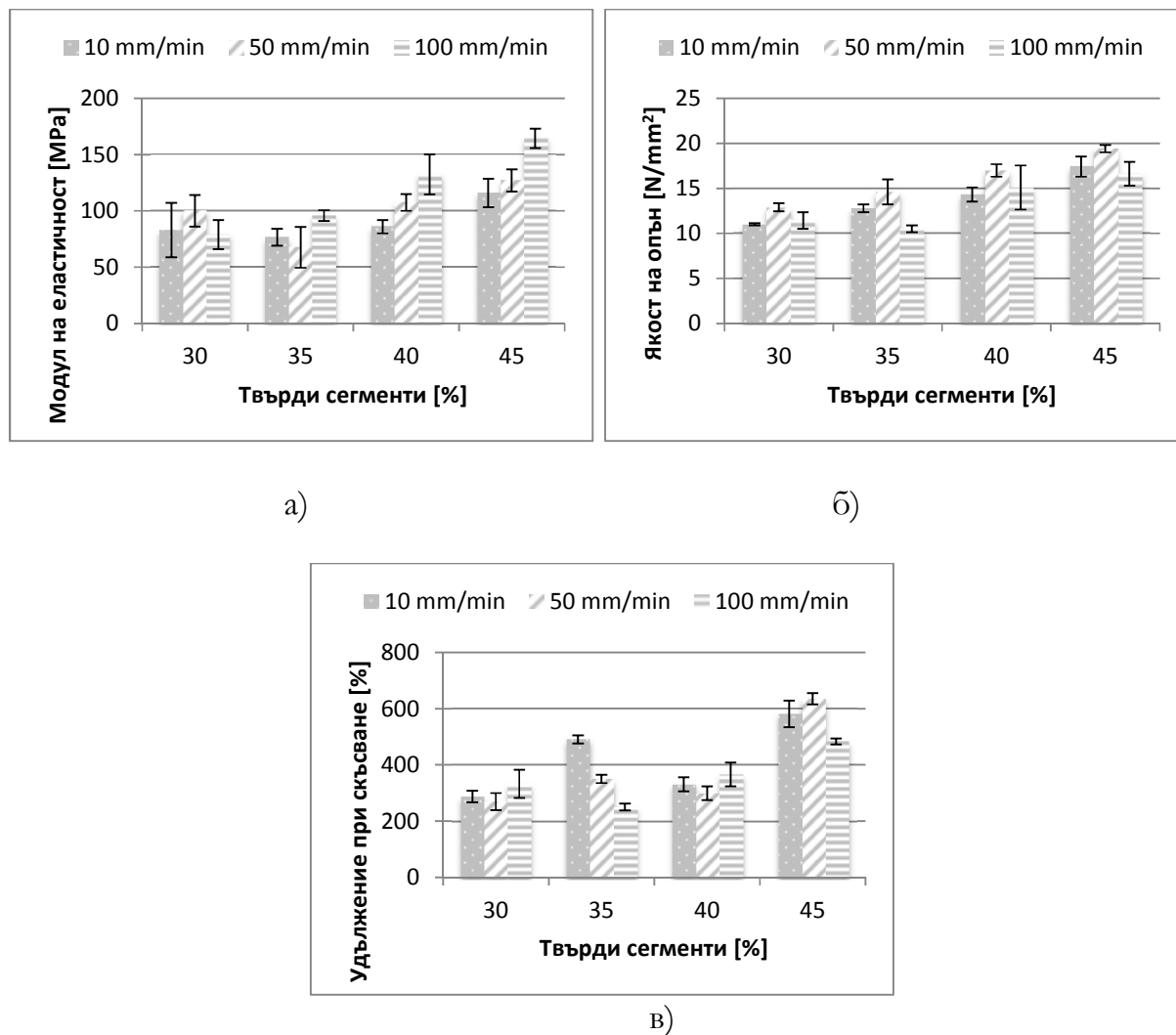
Влиянието на ТС върху якостта на опън не е линейно. Обикновено максимум се забелязва при съдържание на 40% и 60% твърди сегменти, като това зависи от структурата и морфологията на полиуретана.

➤ *Влияние на скоростта на деформация върху физико- механичните свойства*

Освен от структурните параметри, якостните свойства се намират в тясна зависимост от експерименталните параметри, като скоростта на измерването и температурата. [221, 222] На фигура 21 са представени зависимостите на модула на еластичност, якостта на опън и удължението при скъсване от скоростта на деформация. Модулът на еластичност нараства, с нарастване на скоростта, като най- забележимо е нарастването при материали с високо количество на ТС (40% и 45%), като стойностите нарастват с около 70%. При стойностите на якост на опън се забелязва нарастване на стойностите, с нарастване на скоростта на експеримента, с рязък спад при скорост от 100 mm/ min. При стойностите на

Автореферат

удължение при скъсване е невъзможно да се установи ясна зависимост от скоростта на експеримента.



Фигура 21. Зависимости на а) модула на еластичност, б) якостта на опън и в) удължението при скъсване от скоростта на деформация

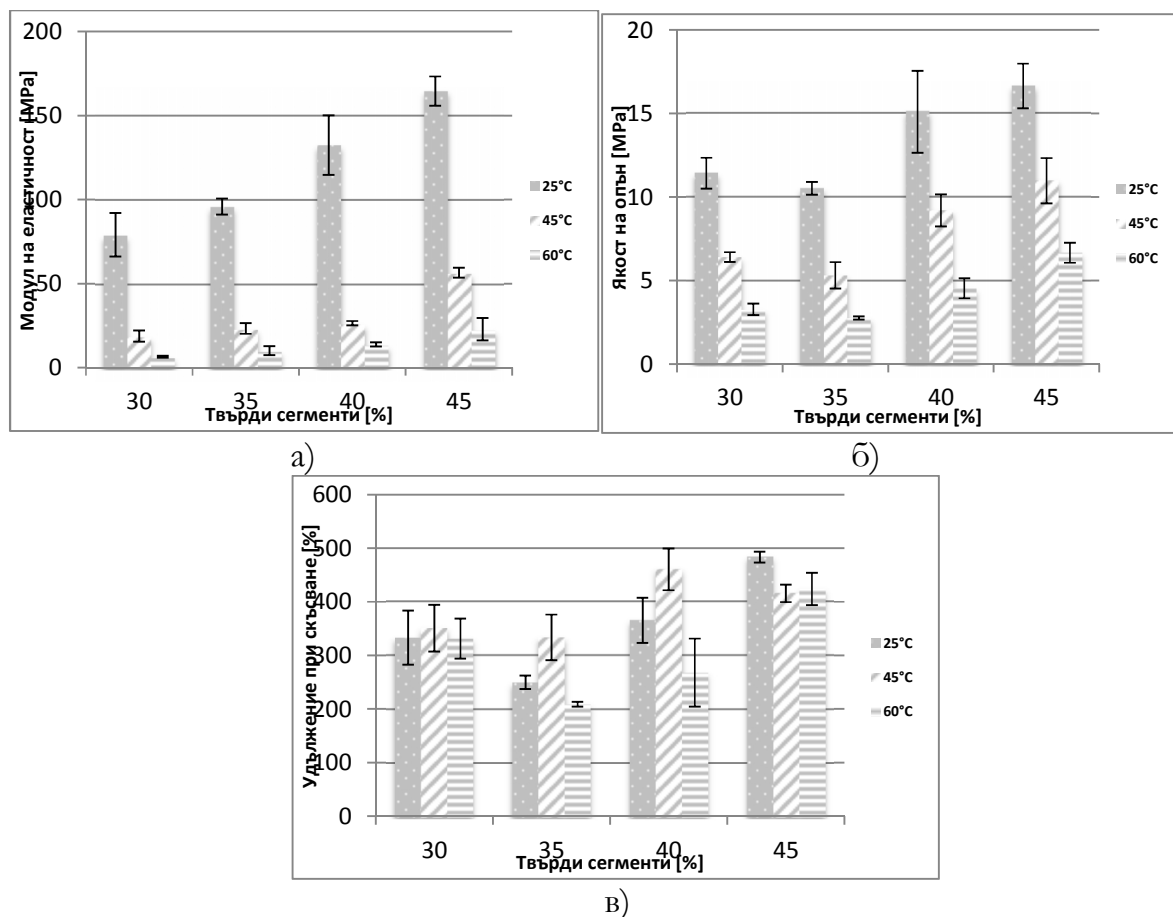
➤ Влияние на температурата върху физико-механичните свойства

Използването на полиуретановите еластомери се ограничава от:

- ❖ Долен температурен диапазон ($T_{вст.}$ на меките сегменти);
- ❖ Горен температурен диапазон (T_m на твърдите сегменти).

Автореферат

Якостта на полиуретановите еластомери намалява експоненциално с повишаване на температурата над $T_{\text{вст.}}$ на меките сегменти. На фигура 22 са представени зависимостите на модула на еластичност, якостта на опън и удължението при скъсване от температурата.



Фигура 22. Зависимости на а)модула на еластичност, б)якостта на опън и в)удължението при скъсване от температурата

От представените данни се забелязва ясна зависимост на стойностите на модула на еластичност и якостта на опън от температурата. Стойностите на модула на еластичност при всички проби от полиуретановата серия намаляват десетократно, с увеличаване на температурата. При стойностите на якостта на опън също се наблюдава спад в стойностите, с нарастване на температурата. При стойностите на удължение при скъсване е невъзможно да се установи ясна зависимост от температурата.

2.2.6. Анализ на ефекта на памет

В настоящия дисертационен труд, ефектът на памет е определен чрез серия от циклични термомеханични измервания. От извършените измервания ясно се забелязва, че първият цикъл се различава значително от останалите. Освен това не се наблюдава пълно възстановяване на формата. Това се дължи на необратими промени в морфологията на материала при деформация.

Поради огромното влияние, което оказват структурата и морфологията върху свойствата на ПУЕП и променливите величини, при измерване на ефекта на памет, е необходимо да се разбере ефектът, който оказват върху свойствата определените параметри, с цел определяне на оптималните условия. В настоящия дисертационен труд е изследвано влиянието на количеството твърди сегменти, ефекта от температурата, скоростта на деформация и максималната деформация времето за възстановяване на формата върху ефекта на памет на полиуретаните от серия SMPU.

➤ *Влияние на температурата върху ефекта на памет*

С цел определяне на влиянието на температурата върху ефекта на памет е извършена серия термо- механични циклични измервания, при фиксирана максимална деформация от 100%, скорост на деформация 50 mm/min, като времето за фиксиране и възстановяване на формата е 15 минути. За всяка проба са извършени по три измервания при температури $T_{вст.} + 10^{\circ}\text{C}$, $T_{вст.} + 20^{\circ}\text{C}$ и $T_{вст.} + 30^{\circ}\text{C}$. Резултатите от измерванията са представени на фигура 23. От посочените резултати ясно се забелязва, че фиксирането на формата се повлиява минимално от температурата на провеждане на експеримента, а възстановяването на формата нараства, с нарастване на температурата. Нарастването на стойностите на възстановяване на формата може да се припише на повишаването на подвижността на веригите на меките сегменти с нарастване на температурата, което позволява по- лесно възстановяване на оригиналната форма от страна на твърдите сегменти. Стойностите на фиксиране на формата намаляват минимално с нарастване на количеството твърди сегменти ($\sim 4\%$), докато влиянието на количеството твърди сегменти върху стойностите на възстановяване на формата е значително по- голямо. С нарастване на количеството ТС, стойностите нарастват с около 30% и достигат максимум (88%) при проба SMPU45.

➤ *Влияние на скоростта на деформация върху ефекта на памет*

С цел определяне на влиянието на скоростта на деформация върху ефекта на памет е извършена серия термо- механични циклични измервания при фиксирана температура от 70°C, максимална деформация 100 %, като времето за фиксиране и възстановяване на формата е 15 минути. За всяка проба са извършени по три измервания при скорост 10 mm/min, 50 mm/min и 100 mm/min. Експерименталните данни са представени на фигура 24. В рамките на скоростите на деформация, използвани при тези експерименти, не се наблюдава значително влияние върху стойностите на фиксиране и възстановяване на формата. Изключение са проби SMPU30 и SMPU45, при които стойностите на фиксиране на формата нарастват с около 10%, с нарастване на скоростта на деформация. Процентната стойност на възстановяване на формата нараства с нарастване на количеството твърди сегменти. Както е споменато по- горе, възстановяването на формата се контролира основно от ТС. При използване на по- високи скорости на деформация, твърдите сегменти се ориентират или подреждат по- бързо, което води до по- високи стойности на възстановяване на формата. При проба SMPU45, с максимално количество твърди сегменти, нарастването на възстановяването на формата, с увеличаване на скоростта, е най- ясно забележимо, като стойностите нарастват с 15% при нарастване на скоростта от 10 mm/min до 100 mm/min.

➤ *Влияние на максималната деформация върху ефекта на памет*

С цел определяне на влиянието на максималната деформация върху ефекта на памет е извършена серия термо- механични циклични измервания при фиксирана температура от 70°C, скорост на деформация 100 mm/min, като времето за фиксиране и възстановяване на формата е 15 минути. За всяка проба са извършени по три измервания при максимална деформация от 50%, 100% и 150%. Експерименталните данни са представени на фигура 25. Фиксирането на формата се повлиява минимално от максималната деформация. Възстановяването на формата, както се очаква нараства, с нарастване на максималната деформация от 50% на 100%, но неочаквано се наблюдава рязък спад при максимална деформация от 150%, като този ефект не се повлиява от количеството твърди сегменти. Изключение прави проба SMPU30, при която стойностите на фиксиране на формата не се повлияват от максималната деформация. При процеса на деформиране на пробата, молекулните структури се подреждат, което води до нарастване на кристалността на твърдите сегменти. Нарастването на максималната деформация води до нарастване на

кристалността, поради нарастване на допълнителната площ, получена при деформацията, която се използва за подреждане на ТС. Вероятно спадът в стойностите на фиксиране на формата при 150% максимално удължение, се дължи на частично разрушаване на структури в ТС домейни.

➤ *Влияние на времето за възстановяване върху ефекта на памет*

С цел определяне на влиянието на времето за възстановяване на формата върху ефекта на памет е извършена серия термо-механични циклични измервания при фиксирана температура от 70°C, скорост на деформация 100 mm/min и максимална деформация от 100%. За всяка проба са извършени по три измервания при време за възстановяване на формата от 5 минути, 10 минути и 15 минути. Експерименталните данни са представени на фигура 26. Както се очаква, времето за възстановяване оказва минимално влияние върху стойностите на запазване на формата. С нарастване на времето на възстановяване стойностите на възстановяване нарастват, като стойностите нарастват, с нарастване на количеството ТС.

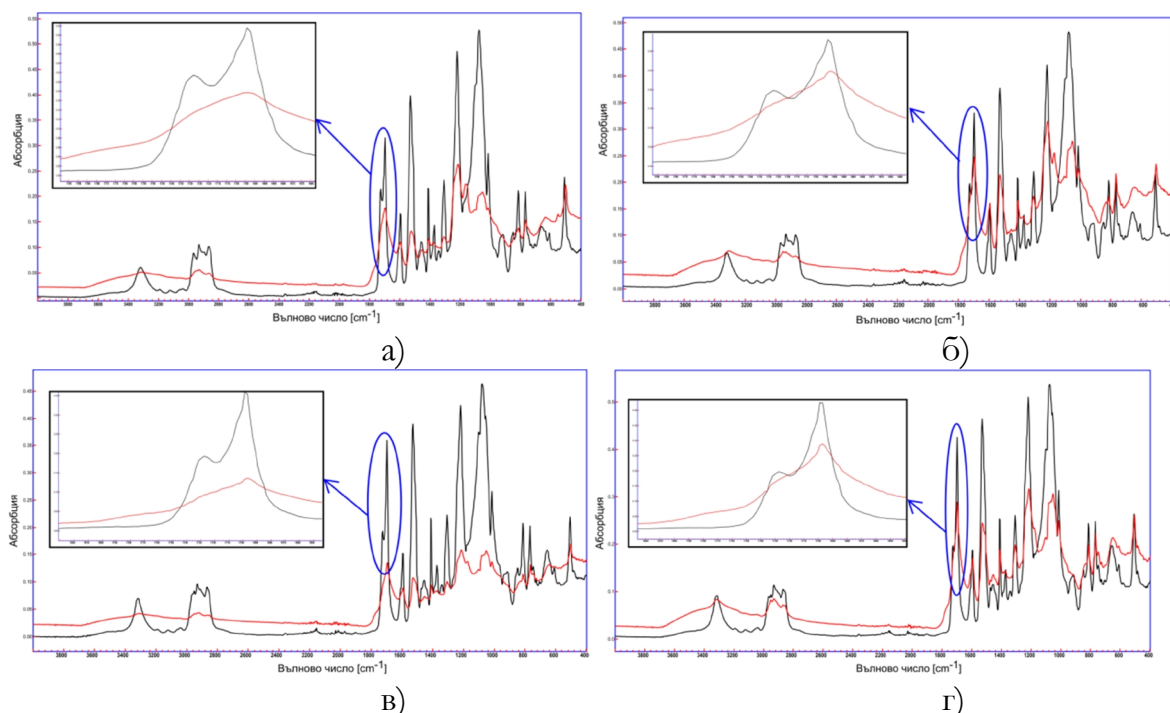
3. Изкуствено стареене на полиуретани с ефект на памет.

С цел определяне на издръжливостта на материалите и използваемостта им при дългосрочно излагане на външни условия е извършено ускорено изкуствено стареене (accelerated weathering). Смята се, че механизмът, по който протича стареенето при изкуствени условия е подобен на този при естественото стареене на материалите. Поради комплексния характер на взаимодействията протичащи под влияние на околната среда не е възможно да се определи точна корелация между изкуственото и естественото стареене.

3.1. Инфрачервена спектроскопия

Полиуретаните се повлияват значително от ултравиолетовото лъчение и високата температура.

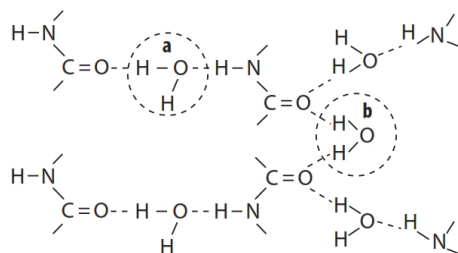
На фигура 27 са представени на спектрални криви на ПУЕП преди и след стареене.



Фигура 27. Спектри на а) SMPU30; б) SMPU35; в) SMPU40 г) SMPU45 преди и след стареене.

Значителна загуба на ароматни структури се индикира от намаляването на интензитета на спектралните ивици при 1596 cm^{-1} и 816 cm^{-1} . Значително порезкият спад в интензитета на ивицата при 816 cm^{-1} , в сравнение с този при 1596 cm^{-1} , предполага превръщане на ароматните уретанови структури в други ароматни структури, чрез пренареждане. [228] Интензитетът на двете спектрални ивици намалява драстично, след като пробите са подложени на изкуствено стареене, което предполага, че ароматната структура е изгубена. Спадът в интензитета на ивиците при 1596 cm^{-1} и 816 cm^{-1} е по-забележим с намаляването на количеството твърди сегменти, като най-ясно изразен спад се наблюдава при проба SMPU30.

Забележима загуба на уретанови структури се индикира от спада в интензитетите на ивиците при 3318 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} и 1077 cm^{-1} . Погълнатата по време на процеса на стареене вода играе ролята на мост между свързаните с водородни връзки $-\text{NH}-$ и $\text{C}=\text{O}$ групи. На фигура 28 е представен модел на влиянието, което оказва водата върху водородните връзки. [229]



Фигура 28. Модел на влиянието на водата върху водородните връзки

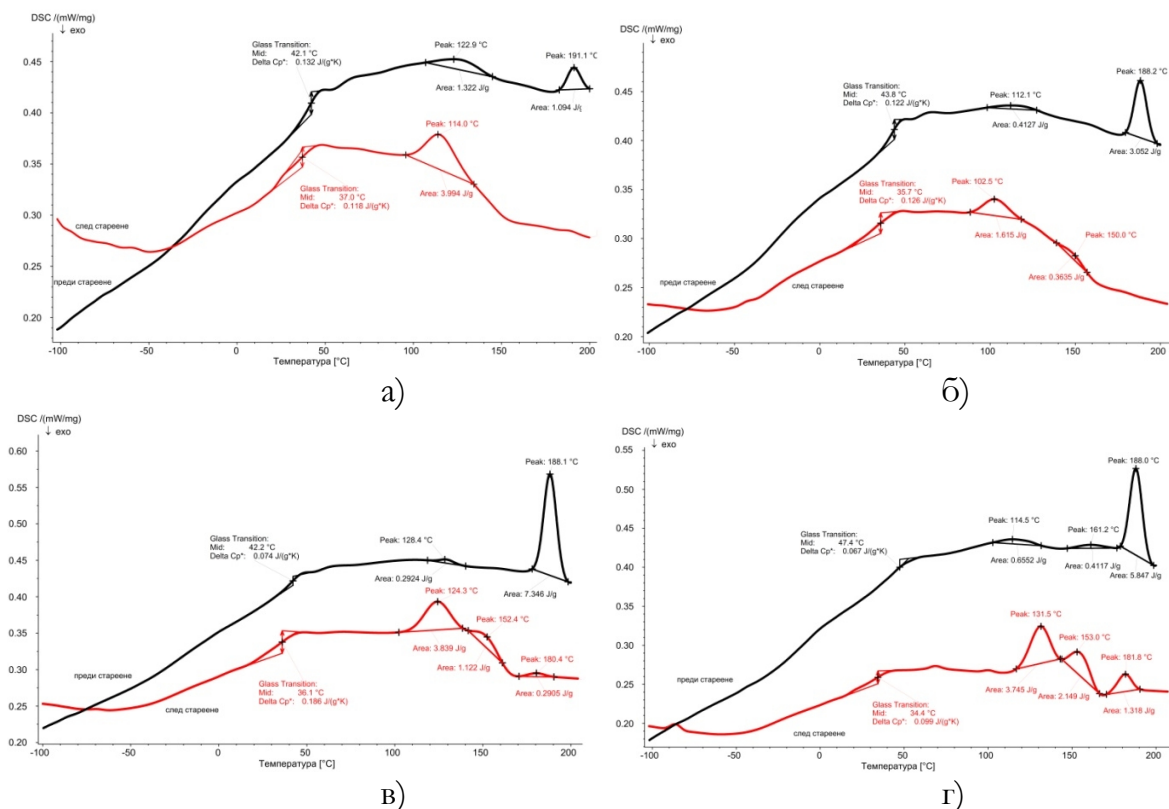
От представения на фигура 28 модел е ясно, че е възможно само един вид взаимодействие между водата и C=O групи (фиг. 28 а), което е директно свързано с водородните връзки в полиуретаните с ефект на памет. Поради тази причина промяната в ивицата на свързаните с водородни връзки –NH– групи, може да се интерпретира като ефект на водата върху водородните връзки. Не е възможно точно определяне на промените настъпващи с –NH– ивицата, поради припокриването и с –ОН ивицата от погълнатата вода. Разширяването на ивицата при 3318 cm^{-1} , предполага заместване на уретанови водородни връзки, с водородни връзки с водата. Възможно е разширяването да се дължи и на образуване на хидропероксид, който е установен, при това вълново число, при други полимерни системи. [230]

От друга страна част от абсорбираните водни молекули може да образуват двойни водородни връзки с две вече свързани с водородни връзки C=O групи (фиг. 28 b), което е свързано с изместване на ивиците на свързаните с водородни връзки C=O групи към по-ниско вълново число и намаляване на интензитета им. Конкурентното разширяване на спектралната ивица при 1700 cm^{-1} значително надвишава намаляването на интензитета, което предполага генериране на нови карбонилни структури.

Появата на нов сигнал при 1770 cm^{-1} описва пероксидни структури получени при фотоокислението на полиуретаните. Реакциите включващи фотохимична хомолиза на N–C връзките, потвърждаващо се от намаляване на интензитета на ивицата при 815 cm^{-1} и поява на нова при 835 cm^{-1} , което предполага повишаване на броя на заместителите при ароматния пръстен. [231]

3.2. Диференциална сканираща калориметрия

На фигура 29 са представени термограми на пробите от полиуретановата серия преди и след стареене.



Фигура 29. Термограми на проби: а) SMPU30; б) SMPU35; в) SMPU40 г) SMPU45 преди и след стареене

Температурата на встъкляване на смесената фаза намалява, при пробите подложени на стареене и се намира в границите 34°C- 38°C. Разликите в температурите на встъкляване на пробите преди и след стареене нарастват с увеличаването на количеството твърди сегменти. При проба SMPU30 разликата в $T_{вст.}$ преди и след стареене е 5°C, а при проба SMPU45 достига 13°C. Спадът, в стойностите на температурите на встъкляване, може да се обясни с разкъсване на водородни връзки и разрушаване на уретановите структури, което води до увеличаване на фазовото разделяне, водещо до нарастване на свободата и намаляване на ограничението налагано от ТС върху меката матрица.

Вторият преход, наблюдаван при пробите подложени на изкуствено стареене, обхваща температурния диапазон 100°C- 182°C. Този ендотермичен преход се свързва с температурата на стапяне на твърдите сегменти, освободени след разкъсване на уретановите и водородните връзки. Както вече е споменато, при анализа на инфрачервените спектри, ултравиолетовото лъчение води до разкъсване на уретановите връзки, в полиуретановите вериги, а погълнатата вода играе ролята на пластификатор и участва в образуването на нови водородни връзки и разкъсването на стари. UV лъчението, високата влажност и

температура, при изкуственото стареене на пробите, благоприятства придвижването на твърдите и меките сегменти и образуване на агрегати в полимерната структура.

При проба SMPU30 температурата на стапяне на ТС намалява от 191°C при несъстарената проба до 114°C след стареене. При проба SMPU35 се наблюдават два прехода, свързани с температурата на стапяне на твърдите сегменти, при 102°C и 150°C, като преходът при 102°C е значително по- ясно изразен. При проби SMPU40 и SMPU45 преходите са три, като интензитетът на пиковите нараства с увеличаване на количеството твърди сегменти. И при двете проби преходите се наблюдават при сходни температури: ~130°C; ~150°C и ~180°C. Ендотермите при тези температури се свързват със стапянето на кристалните ТС и се повлияват от чистотата и броя на водородните връзки по между им. Най- вероятно появата на множество ендотерми се свързва с разкъсването на уретановите връзки под действието на UV светлина и регенериране на прекурсорните изоцианатни групи, който под действие на високата температура при ДСК се рекомбинират. При тази рекомбинация се получават тримеризати (триизоцианурат), водещо до повишаване на плътността на омрежване и температурната стабилност.

Освен това трябва да се вземе под внимание, че след образуването на твърдите сегменти, нарастването на кристалите продължава. Това изисква първоначална нуклеация, което е по- бавен процес, в сравнение с добавянето на твърди блокове към страничните кристални повърхности. Такова нарастване на кристалите с времето се смята, че води до подобряване на експлоатационните свойства на полиуретаните. Смята се, че тези подобрения в свойствата, достигат оптимални стойности след около 6 месечен престой (shelf aging). [233]

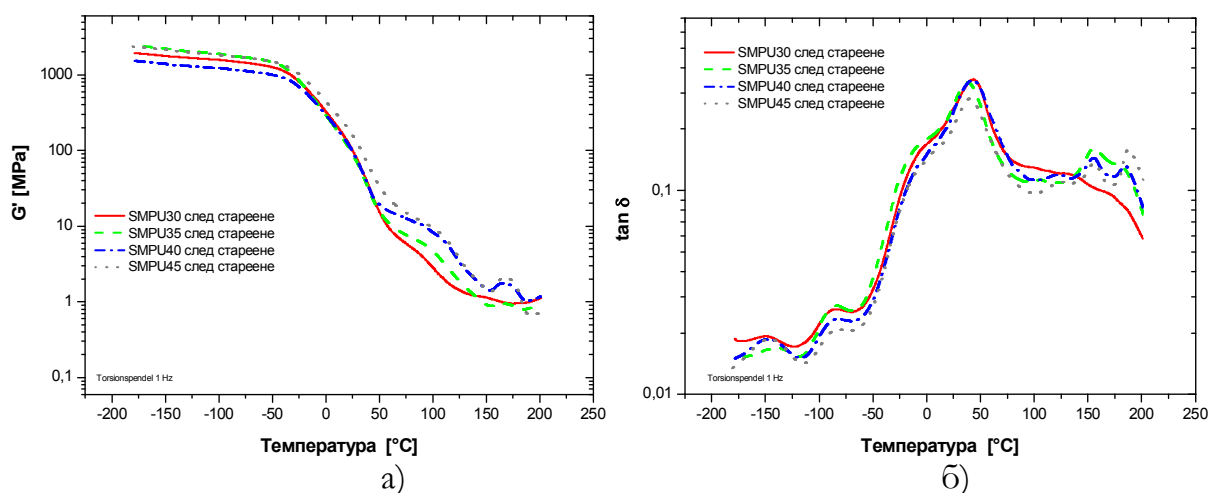
3.3. Динамичен механичен анализ

При всички проби от серия SMPU се наблюдава изчезване на пика при $\tan \delta$, отговарящ на температурата на встъкляване, на фазата образувана от пластификатора и наличие на единна, хомогенна мека фаза. Интензитетът на пика при $\tan \delta$ намалява- индикатор за повишаване на твърдостта на пробите и намаляване на способността им да абсорбират вибрации (damping properties). Ширината на пика при $\tan \delta$ намалява, от което може да се съди за нарастване на фазовото смесване и хомогенността на материала. Ширината на пика при $\tan \delta$ при проба SMPU45 се променя минимално след стареене от което може да се съди, че двуфазната морфология е запазена. Температурата на встъкляване на пробите се измества към по- ниски стойности, с изключение на SMPU30 и SMPU40, където разликата е 1°C. При проби SMPU35 и SMPU45 температурите

на встъкляване намаляват с 10°C , което е показател за нарастване на междофазовото смесване.

Във високо температурния интервал при проба SMPU30 се наблюдава рамо отговарящо на температурата на стапяне на твърдите сегменти при 135°C , наблюдавано и на ДСК термограмата. При проба SMPU35 се наблюдава два високо температурни прехода- рамо при 155°C и ясно изразен пик при 182°C , съпоставими с преходите отчетени при ДСК. При проби SMPU40 и SMPU45 високо-температурните преходи са три- рамо при 120°C и два ясно изразени пика при 155°C и 182°C (SMPU40) и 188°C (SMPU45), съпоставими с преходите отчетени при ДСК.

На фигура 32 са представени а) G' и б) $\tan\delta$ на полиуретаните с ефект на памет след изкуствено стареене.



Фигура 32. Съпоставяне на а) G' и б) $\tan\delta$ на полиуретаните с ефект на памет след стареене

Стойностите на G' , при вискоеластичното плато, са индикатор на химично и/или физично омрежване и нарастват с нарастване на количеството твърди сегменти. Забелязва се, че стойностите на G' нарастват след изкуствено стареене. Изключение прави проба SMPU35. От посочените данни може да се заключи, че процесът на стареене води до нарастване на плътността на омрежване. Нарастването в плътността на омрежване се дължи най-вероятно на реорганизация и образуване на нови структури в материала. Под въздействието на факторите на изкуственото стареене се получава разкъсване на полиуретановите структури, като е възможна рекомбинация- образуване на изоциануратни пръстени водещи до формиране на температурно стабилно омрежване в полимера.

Автореферат

Таблица 11. Стойности на G' , T и ν_c преди и след стареене

Проба	Преди стареене			След стареене		
	G' [MPa]	T [K]	$\nu_c \times 10^3$ [mol/m ³]	G' [MPa]	T [K]	$\nu_c \times 10^3$ [mol/m ³]
SMPU30	4	331	1.5	8.6	332	3.1
SMPU35	6.6	331	2.4	9.8	331	3.6
SMPU40	7.6	327	2.8	16.3	331	5.9
SMPU45	9.4	334	3.4	22.8	331	8.3

От представените в таблица 11 стойности на плътността на омрежване се забелязва, че стойностите на ν_c нарастват почти трикратно след стареене. Данните съвпадат с тези получени от ИЧТФ и ДСК. При подлагане на пробите на изкуствено стареене се наблюдава разпадане на уретановите структури и разкъсване на водородни връзки. При нагряване на пробите при ДМА се наблюдава реорганизация и образуване на нови структури под действие на високата температура, водещо до повишаване на плътността на омрежване. На таблица 12 са представени стойностите на модула на съхранение при стъкловидно състояние, при вискоеластично състояние и еластичното съотношение на проби от серия SMPU след стареене

Таблица 12. Стойности на модула на съхранение при стъкловидно състояние (G'_g), при вискоеластично състояние (G'_r) и еластичното съотношение (G'_g / G'_r)

Проба	G'_g [MPa]	G'_r [MPa]	G'_g / G'_r
SMPU30	1219	8,6	142
SMPU35	1366	10,1	135
SMPU40	1059	18,8	56
SMPU45	1585	21,1	75

Стойностите на G' намаляват драстично при прехода между стъкловидно и високо- еластично състояние. Високият модул при стъкловидно състояние (G'_g), допринасящ за запазване на формата на материала при етапа на охлаждане и премахване на напрежението, се запазва в границите 1000 MPa 1600 MPa, а модула при високо- еластично състояние (G'_r), спомагащ за бързото възстановяване на формата при нагряване, нараства двукратно. Еластичното съотношение намалява след подлагане на пробите на изкуствено стареене, като стойностите спадат на половина, а при проба SMPU40 се забелязва трикратно намаляване на стойностите.

3.4. Физико- механични свойства

Измерените при 25°C модул на еластичност, якост на опън и удължение при скъсване на ПУЕП след стареене, показват значителен спад в стойностите, в сравнение с оригиналните проби. Спадът в стойностите на модула на еластичност не се повлиява от количеството твърди сегменти и при всички проби е около 30%. При стойностите на удължението при скъсване се забелязва, че при проби SMPU30 и SMPU35 не се наблюдава промяна, за разлика от проби SMPU40 и SMPU45, където спадът в стойностите е двукратен. Измерените при 45°C стойности на модула на еластичност са еднакви или близки по стойност, с тези измерени преди стареене. Стойностите на якостта на опън и удължението при скъсване намаляват, при пробите подложени на изкуствено стареене, като разликите в стойностите нарастват с нарастване на количеството ТС.

Измерените при 60°C стойности на модула на еластичност са еднакви по стойност, с тези измерени преди стареене, само при проба SMPU30. При останалите проби се наблюдава значително нарастване на стойностите на модула на еластичност след стареене, като стойностите, нарастват прогресивно, с нарастване на количеството твърди сегменти. Стойностите на якостта на опън и удължението при скъсване намаляват при пробите подложени на изкуствено стареене. Изключение е проба SMPU35, при която стойностите на якостта на опън и удължение при скъсване нарастват след стареене.

Данните получени при измерване на физико- механичните свойства подкрепят данните получени от ИЧФТ, ДСК и ДМА. С нарастване на количеството твърди сегменти, т.е. количеството изоцианат, се засилват и деструктивните процеси, по време на изкуственото състаряване на пробите. Разкъсват се по- голямо количество уретанови структури, което води до регенериране на изходни компоненти, последвано от реорганизация- образуване на тримери и нарастване на химичното омрежване. С нарастване на степента на омрежване, нараства и твърдостта на пробите, водещо до увеличаване на стойностите на модула на еластичност и намаляване на стойностите на якостта на опън и удължение при скъсване.

3.5. Анализ на ефект на памет след стареене

Ефектът на памет се повлиява от промените в морфологията на пробите, настъпили в резултат на изкуственото стареене. Стойностите на запазване на формата остават неповлияни от изкуственото стареене, в рамките 92%- 96%. В стойностите на възстановяване на формата се наблюдава драстичен спад, като стойностите се намират в рамките на 59%- 71%. Спадът в стойностите се

Автореферат

намира в границите 11%- 17%, като най- малка промяна се наблюдава при проба SMPU35– 11%. Спадът в стойностите на възстановяване на формата най-вероятно се дължи на нарастване на степента на омрежване на пробите след стареене, т.е. нараства твърдостта на пробите, което възпрепятства бързото възстановяване на формата.

4. Полиуретанови композити с ефект на памет

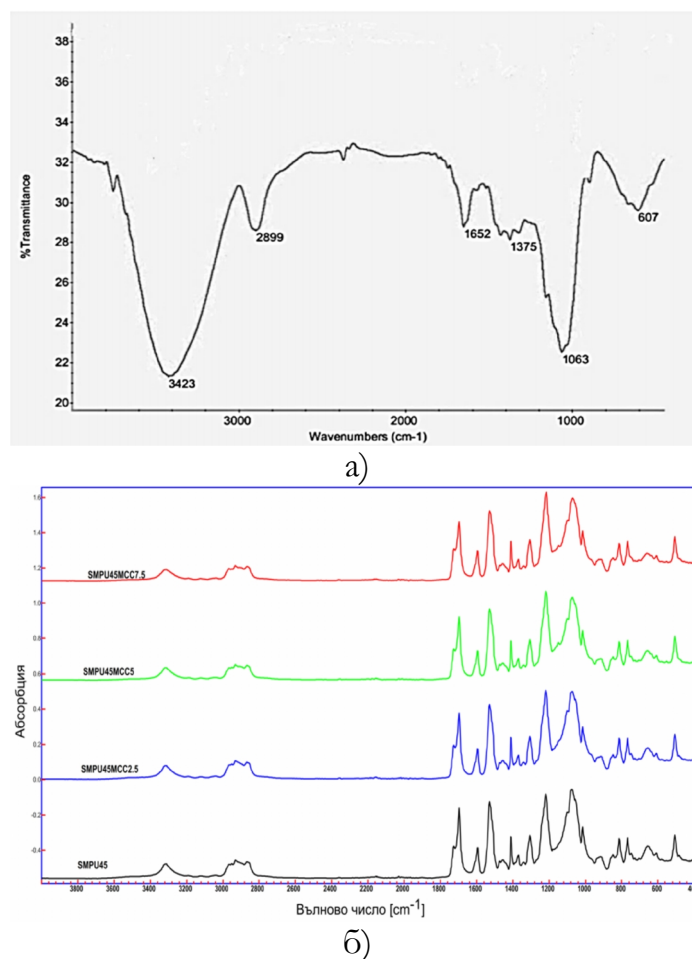
Основен недостатък на ПУЕП са ниската им твърдост и якост- фактори ограничаващи тяхното приложение. Използването на пълнител в ПУЕП матрица предоставя възможност за преодоляване на тези ограничаващи фактори и разширяване областите на приложение. Пълнителят избран в настоящата дисертационна работа е МКЦ. Микрокристалната целулоза съдържа повърхностни хидроксилни групи, които може да участват в реакция с изоцианатните групи на преполимера до образуване на полиуретанови структури. Реакцията, която протича, е отговорна за формирането на силно взаимодействие между матрицата и пълнителя в полиуретановите системи. Композитните образци се изготвят по описанието в методичната част. Изготвени са образци с 2,5, 5 и 7,5 тегл.-% пълнител. Опитните рецептури са представени в таблица 13

Таблица 13. Рецептури за изготвяне на композити с пълнител микрокристална целулоза

Проба	ПВБ		ХД		МКЦ		PrL 4.2		ТС
	[g]	[Eq]	[g]	[Eq]	[g]	[Eq]	[g]	[Eq]	
SMPU45MCC2.5	63,65	0,041	29,79	0,504	6,56	0,015	164,47	0,56	47
SMPU45MCC5	56,05	0,036	30,51	0,516	13,44	0,03	170,93	0,582	50
SMPU45MCC7.5	49,19	0,032	30,59	0,518	20,22	0,045	174,75	0,595	53

4.1. Инфрачервена спектроскопия

На фигура 37 са представени спектри на полиуретановата матрица и композити получени с използването на МКЦ като пълнител



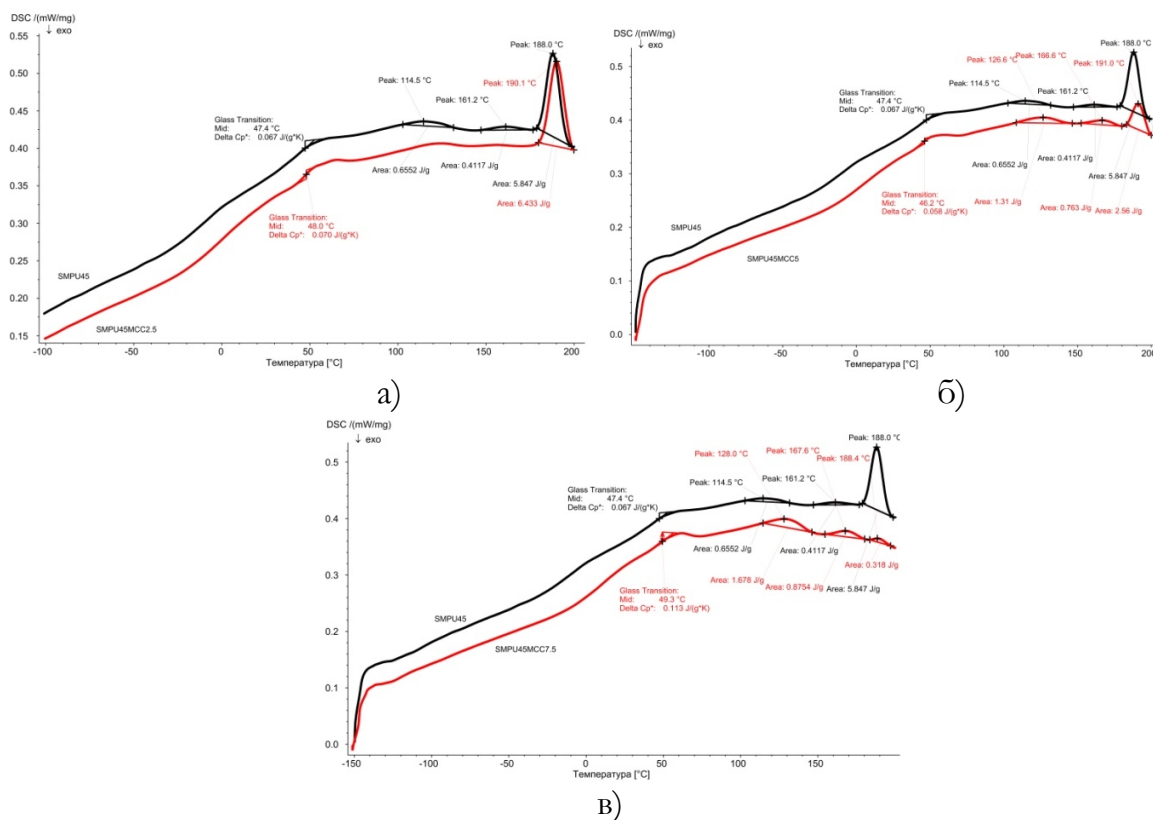
Фигура 37. Спектри на: а) МКЦ и б) SMPU45 (матрица) и композити от серия SMPU45MCC

На ИЧ спектри не се наблюдават значителни промени след внасяне на пълнител в системата. Липсата на ивица при ~ 3400 , характеризираща хидроксилните групи на целулозата, подсказва наличието на реакция между хидроксилните групи на МКЦ и изоцианата, като при този процес наличните хидроксилни групи реагират напълно. Интензитетът на ивицата при 3300 cm^{-1} описващ свързаните с водородни връзки -NH- групи намалява с нарастване на количеството МКЦ. Най-вероятно целулозните частици се разполагат между полиуретановите вериги и водят до разкъсване на водородните връзки между -NH- и C=O , обясняващо спада в интензитета на ивицата при 3300 cm^{-1} . Подобен ефект се наблюдава и при ивиците в областта 1730 cm^{-1} до 1700 cm^{-1} , отговарящи на свободните карбонилни групи и свързаните с водородни връзки карбонилни групи съответно. Интензитетът на ивицата при 1700 cm^{-1} намалява с нарастване на количеството МКЦ, а стойностите на интензитета на ивицата описваща свободните карбонилни групи не се повлиява от внасянето на МКЦ в

системата и количеството и, с изключение на проба SMPU45MCC2.5, при която се наблюдава максимум.

4.2. Диференциална сканираща калориметрия

На фигура 39 са представени термограми на проби от серията SMPU45MCC



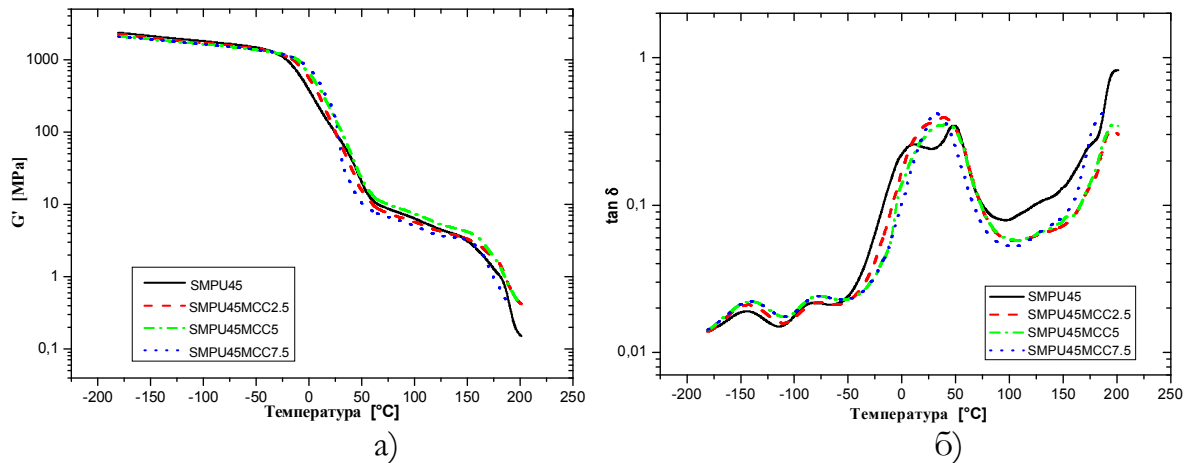
Фигура 39. Сравнителни термограми на полиуретановата матрица и композити: а) SMPU45MCC2.5; б) SMPU45MCC5; в) SMPU45MCC7.5

На фигура 39 а), не се наблюдават разлики в областта на $T_{вст.}$ на меките сегменти. Във високо температурната област се наблюдава изместване на T_m на твърдите сегменти към по- висока температура и нарастване на ΔH_m с около 10%. От това може да се съди за нарастване на подредеността и количеството на ТС. При термограма б) не се наблюдава разлика в $T_{вст.}$ на меките сегменти. В температурния диапазон 120 °C - 170 °C се появяват два нови ендотерма, а този

при 191°C е със значително по-нисък интензитет и спад на ΔH_m с около 100%. Този ефект може да се свърже с разкъсване на водородни връзки и образуване на няколко слабо подредени фази от ТС, отличаващи се с по-ниски температури на топене. При термограма в) този ефект се засилва и фракцията от слабо организирани ТС е значително по-висока. Това се отчита от нарастването на интензитета на ниско температурните ендотерми в областта 110°C - 160°C, за сметка на високо температурния ендотерм при 188°C. При проба SMPU45MCC7.5 се наблюдава и нарастване на $T_{вст}$ с около 2°C, от което може да се съди, че МКЦ се разполага в МС матрица и води до ограничаване на подвижността и. При проба SMPU45MCC2.5 добавянето на целулоза води до изместване на температурата на стапяне на ТС към по-висока температура и нарастване на енталпията на стапяне-кристалите образувани в присъствието на пълнителя се стапят при по-висока температура. При повишаване на количеството МКЦ се наблюдава потискане на ендотерма при 188°C. Този спад се обяснява с полярния характер на целулозните кристали, които се свързват изборително с по-полярните, в сравнение с меката матрица, твърди сегменти. Свързването на твърдите сегменти и МКЦ възпрепятства образуването на водородни връзки, които свързват физично ТС в кристални домейни, т.е. възпрепятстват подреждането им.

4.3. Динамичен механичен анализ

Липсват промени при γ и β преходите. При кривите на $\tan \delta$ се наблюдава само един α преход, т.е. липсва фазата образувана от пластификатора. Пикът описващ α прехода се стеснява с нарастване на количеството МКЦ, което се свързва с повишаване на хомогенността на системата. $T_{вст}$ отчетена от пика при $\tan \delta$ на проби SMPU45MCC2.5 и SMPU45MCC5 намалява с 10 °C в сравнение с температурата на встъкляване на матрицата. При проба SMPU45MCC7.5 разликата е 19°C, т.е. фазовото смесване нараства с нарастване на количеството МКЦ. На фигура 41 са съпоставени а) G' и б) $\tan \delta$ на ПУЕП матрица и композити с различни количества пълнител.



Фигура 41. Съпоставяне на а) G' и б) $\tan \delta$ на ПУЕП матрица и композити с различни количества пълнител

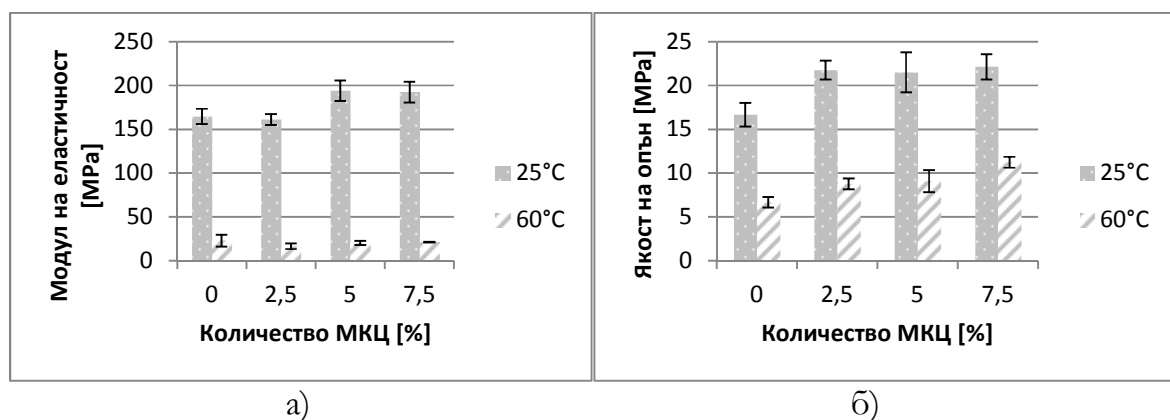
На таблица 14 са представени стойностите на G' , T , ν_c , модула на съхранение при стъкловидно състояние (G'_g), при вискоеластично състояние (G'_r) и еластичното съотношение (G'_g / G'_r)

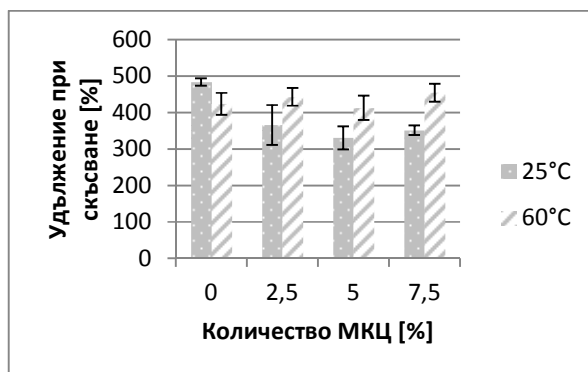
Таблица 14. Стойности на G' , T , ν_c , G'_g , G'_r и G'_g / G'_r

Проба	G' [MPa]	T [K]	$\nu_c \times 10^3$ [mol/m ³]	G'_g [MPa]	G'_r [MPa]	G'_g / G'_r
SMPU45	9,4	334	3,4	1422	10,1	140
SMPU45MCC2.5	9,5	334	3,4	1266	9,2	138
SMPU45MCC5	12,7	334	4,6	1122	12,8	88
SMPU45MCC7.5	8	334	2,9	1069	8,7	123

4.4. Физико- механични свойства

На фигура 42 са представени модула на еластичност, якост на опън и удължение при скъсване на проби от серия SMPU45MCC





в)

Фигура 42. Изменение на а)модула на еластичност, б)якостта на опън и в)удължението при скъсване на ПУЕП матрица и ПУЕП композити при 25 °C и 60°C

Модулът на еластичност намалява, както се очаква, с увеличаване на температурата. При 25°C модула на еластичност нараства с увеличаването на количеството на пълнителя, а стойностите измерени при 60°C са близки по стойност и не зависят от количеството МКЦ. Използването на пълнител води до увеличаване на стойностите на якостта на опън, но не се влияе от количеството му. Стойностите на якостта на опън измерени при 60°C, нарастват с увеличаване на количеството пълнител и намаляват, с намаляване на температурата.

Стойностите на удължението при скъсване измерени при 25°C намаляват при внасянето на пълнител в системата, но се влияят минимално от количеството му. Използването на пълнител води до подобряване на високотемпературните показатели. Измерените при 60°C стойности на удължението при скъсване нарастват с увеличаване на количеството МКЦ със спад при SMPU45MCC5.

На база резултатите от ДСК може да се заключи, че добавянето на МКЦ не оказва влияние върху меките сегменти. От друга страна наличието на целулозен пълнител с активни хидроксилни групи оказва влияние върху подреждането и групирането на ТС, базиращо се на образуването на водородни връзки. Това наблюдение се потвърждава и от данните получени от ДСК- редуциране на пика на стапяне на ТС с увеличаване на количеството МКЦ. Механичните свойства на композитите се повлияват от горепосочените ефекти. Добавянето на пълнител, с висок модул на еластичност, към полимерната матрица води до повишаване на модула на еластичност на материала. При удължението при скъсване се наблюдава типично за еластомери напълнени с твърди частици ефект- намаляване на стойностите на удължението при скъсване, с нарастване на количеството пълнител. Обратен ефект се наблюдава при стойностите измерени при 60°C – удължението при скъсване нараства с увеличаване на

количеството МКЦ със спад при SMPU45MCC5- т.е. добавянето на пълнител подобрява високотемпературните свойства на материалите.

4.5. Анализ на ефекта на памет на ПУЕП композити

Използването на пълнител води до минимално нарастване на стойностите на фиксиране на формата с около 3%, като нарастването не се повлиява от количеството на пълнителя. При стойностите на възстановяване на формата се наблюдава обратният ефект- стойностите намаляват след инкорпориране на МКЦ в полиуретановата матрица. При проби SMPU45MCC2.5 спадът е 18%, а при проби SMPU45MCC5 и SMPU45MCC7.5- 26%.

На основа на цялостната работа, свързана с получаване и охарактеризиране на нови полиуретани с ефект на памет, на база отпаден поливинил бутирал и изследване на възможността за използването им като матрица с активен целулозен пълнител за получаване на композитни материали, могат да се направят следните обобщения и изводи:

1. Получени са нови, неизследвани до сега полиуретани, с използване на двустепенен метод, като при синтеза на новите полиуретанови системи е използван отпаден поливинил бутирал в тегловни проценти 26% - 44%.
2. Синтезираните нови полиуретани, с очакван ефект на памет, съдържат оптимално количество твърди сегменти в границите 30% до 45% тегловни - SMPU30, SMPU35, SMPU40 и SMPU45.
3. Получените полиуретани, с очакван ефект на памет, са подложени на анализ.
 - 3.1. С помощта на инфрачервена спектроскопия е установено нарастване на количеството на водородните връзки, с увеличаване на количеството твърди сегменти.
 - 3.2. С използването на ДМА са определени $T_{вст.}$ на полиуретани от серия SMPU. Установено е нарастване на температурата на встъкляване, с нарастване на количеството твърди сегменти, като $T_{вст.}$ се намира в интервала 44°C - 49°C. Температурите на встъкляване са определени като температури на прехода и използвани при определяне на физико-механичните показатели и ефекта на памет.
 - 3.3. Механичните свойства силно се повлияват от количеството твърди сегменти, температурата и скоростта на измерването. Модулът на еластичност, якостта на опън и удължението при скъсване нарастват с увеличаване на количеството твърди сегменти. С нарастване на температурата, модулът на еластичност и якостта на опън намаляват драстично, докато при стойностите на удължение при скъсване не се забелязва ясна зависимост. Скоростта на провеждане на изпитването оказва значително влияние върху физико-механичните показатели. Стойностите на модула на еластичност и якостта на опън нарастват с увеличаване на скоростта, с рязък спад при скорост от 100 mm/min. При стойностите на удължението при скъсване не се наблюдава ясно изразена зависимост. Оптимални стойности на физико-механичните показатели се наблюдават при проба SMPU45.
 - 3.4. Температурата, скоростта, времето и максималната деформация влияят

- значително върху ефекта на памет. Всички синтезирани в настоящата дисертация полиуретани показват ефект на памет. Оптимални стойности на ефекта на памет се наблюдават при проба SMPU45.
4. Новите ПУЕП с различни количества твърди сегменти са подложени на комбинираното действие на UV лъчение, висока влажност и температура, в изкуствени условия, с цел симулиране на въздействието на околната среда.
 - 4.1. Погълнатата вода играе ролята на пластификатор и може да образува конкурентни водородни връзки с $-\text{NH}-$ или $\text{C}=\text{O}$ в полиуретановите структури, което влияе върху фазовото разделяне и здравината на твърдите сегменти.
 - 4.2. Наблюдава се изчезване на фазата образувана от пластификатора и наличието на единна, хомогенна мека фаза, т.е. нараства степента на фазово смесване, водещо до намаляване на стойностите на ефекта на памет.
 - 4.3. Установено е намаляване на чистотата и организацията на твърдите сегменти, което е свързано с намаляване на температурата им на стапяне и поява на множество слабо организирани агрегати от твърди сегменти, разпръснати в меката матрица.
 - 4.4. При пробите подложени на изкуствено стареене се наблюдава нарастване на модула на еластичност и спад в якостта на опън и удължението при скъсване, което се дължи на нарастване на твърдостта на пробите след стареене.
 - 4.5. След изкуствено стареене, стойностите на запазване на формата не се променят, докато при стойностите на възстановяване на формата се забелязва значителен спад след стареене.
 5. Разработените в рамките на дисертацията полиуретани с ефект на памет са вложени в композитни материали с използването на активен пълнител микрорекристална целулоза.
 - 5.1. Получени композити са анализирани чрез ИЧ спектроскопия, като въз основа на анализа може да се съди, че внасянето на МКЦ в системата участва в образуване на полиуретанови структури.
 - 5.2. При проба SMPU45MCC2.5, добавянето на целулоза води до нарастване на температурата на стапяне на твърдите сегменти и енталпията на стапяне. При повишаване на количеството МКЦ се наблюдава обратен ефект, който се обяснява с полярния характер на целулозните кристали, които се свързват избирателно с по- полярните, в сравнение с меката матрица, твърди сегменти. Свързването на твърдите сегменти и МКЦ възпрепятства образуването на водородни връзки, които свързват физично твърдите сегменти в кристални домейни, т.е. възпрепятстват подреждането им.

- 5.3. Използването на пълнител МКЦ, води до изчезване на фазата образувана от пластификатора и образуване на единна, хомогенна мека фаза, т.е. нараства степента на фазово смесване, водещо до намаляване на стойностите на ефекта на памет.
- 5.4. Добавянето на пълнител с висок модул на еластичност към полимерната матрица води до повишаване на модула на еластичност на материала. При удължението при скъсване се наблюдава типично за еластомери напълнени с твърди частици ефект- намаляване на стойностите на удължението при скъсване, с нарастване на количеството пълнител.
- 5.5. Използването на пълнител не оказва влияние върху стойностите на запазване на формата, но води до значителен спад в стойностите на възстановяване на формата между 18% и 26%.

ОСНОВНИ ПРИНОСИ

Постигнати са значими научни и научно-приложни приноси, свързани с разработване на нови полимерни композити с ефект на памет на базата на нови полиуретанови системи, с основен компонент, получаван от отпаден продукт.

I. РАЗРАБОТВАНЕ НА МЕТОДИ И МАТЕРИАЛИ

1. Разработен е оригинален двустепенен метод за синтез на нови полиуретанови системи с използване на отпаден поливинил бутирал. Синтезирани са нови полиуретани, съдържащи оптимално количество твърди сегменти (30 % - 45 % тегловни) с очакван ефект на памет- SMPU30, SMPU35, SMPU40 и SMPU45. Оригиналният метод е защитен с патент EP000002103637A2 Formgedächtnis- Polymere und Verfahren zu ihrer Herstellung (Полимери с ефект на памет и методи за синтеза им).
2. Разработени са полимерни композитни материали, с ефект на памет, на основата на новите полиуретанови системи и микрокристална целулоза като пълнител.

II. НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ.

Задълбоченото изследване и охарактеризиране на новите полиуретанови системи и композити с ефект на памет, доведе до установяване и доказване на някои специфични закономерности и зависимости, при този вид полимерни материали:

1. Установена е право пропорционална зависимост между количеството на твърдите сегменти и водородните връзки, както и температурата на встъпяване на новите полиуретанови системи.
2. Доказани са специфични зависимости между механичните свойства, състава и структурата на полиуретаните.
3. Всички синтезирани в настоящата дисертация полиуретани притежават ефект на памет.
4. Несъмнен принос представляват установените зависимости за влиянието на факторите на околната среда, при изкуствено стареене, върху физичните, физико-химичните и механични показатели, като същевременно

Автореферат

представляват една добра характеристика за експлоатационната стойност на новите полиуретанови системи с ефект на памет.

5. Установено е, че използваната като пълнител МКЦ не влияе върху стойностите на запазване на формата, но води до спад в стойностите на възстановяване на формата на композитните материали.
6. Получените полиуретанови системи могат да бъдат обработвани чрез екструдер, кнETER, реакционно лееие под налягане или пресоване и да бъдат успешно използвани в различни области на приложение.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

Статии:

- Tsonev T, Herzog M, Nenkova S, Shape memory polyurethanes based on recycled polyvinyl butyral. I. Synthesis and morphology, Cent. Eur. J. Chem. • 11(12) • 2013 • 2058-2065, DOI: 10.2478/s11532-013-0331-3
- Tsonev T, Nenkova S, Herzog M, Shape memory polyurethanes based on recycled polyvinyl butyral II. Mechanical and shape memory properties, The Journal of Chemical Technology and Metallurgy, предпечат

Постерни участия:

- Tsonev T, Nenkova S, Herzog M, Behrendt G „Formgedächtnis-Eigenschaften von nachvernetztem PVB“, 11. Schwarzheider Kunststoffkolloquium, Forum für die regionale Kunststoffbranche , 21/22 September 2011
- Tsonev T „Shape memory polymers obtained by crosslinking PVB and introducing nanofillers- thermomechanical properties“, VII научна постерна сесия, посветена на 125 години от рождението на проф. д-р Асен Златаров, 19 май 2010 ХТМУ, София.

Патенти:

- Tsonev T, Paulmann U, Behrendt G [EP000002103637A2](#) Formgedächtnis-Polymere und Verfahren zu ihrer Herstellung