

## Выводы

Изучалась блочная радикальная сополимеризация N-метилимида цитрахоновой кислоты с винилацетатом, определены константы сополимеризации их:  $r_1 = 2,56 \pm 0,9$ ;  $r_2 = 0,26 \pm 0,18$ .

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17 IV 1967

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Ларина, З. В. Борисова, Т. В. Шереметева, Высокомолек. соед., 3, 1664, 1961.
- F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.

УДК 678.664:541.183

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПАРОВ ПОЛИУРЕТАНАМИ

Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Г. Ф. Коваленко

Налачие олигомерных блоков в молекулах полиуретанов определяет гибкость макромолекул последних. Полученные в ряде наших работ в последнее время данные указывают на то, что сами молекулы олигомеров — низкомолекулярные полизифиры и макродиизоцианаты — обладают собственной гибкостью, проявляющейся как в растворах (кинетическая гибкость), так и в вязко-жидком состоянии. Это особенно интересно, так как молекулярный вес таких молекул близок или лишь несколько превышает молекулярный вес механического сегмента.

С точки зрения понимания природы специфических свойств полиуретанов представляет существенный интерес проследить за изменением гибкости этих блоков при их переходе в пространственную полиуретановую сетку. Наличие сетки химических связей позволяет считать, что проявление гибкости этими блоками будет ограничено.

Целью настоящей работы явилось исследование изменений термодинамических функций полиуретанов на основе олигомеров различного химического строения при сорбции ими паров с тем, чтобы на этом основании установить различия в гибкости отрезков цепей в трехмерной сетке различной густоты.

Объектами исследования являлись полиуретаны на основе олигодиэтиленгликольадипината и олигодиендиолов. В табл. 1 дана характеристика

Таблица 1

Мольное соотношение исходных компонентов при синтезе полиуретанов и расстояния между узлами сетки

Образец, №	Полиэфир	Изоцианат	Сшивющий агент	Мольное соотношение	$M_{c\text{эксп}}$
1	Диэтиленгликольадипинат, мол. вес 1600	Толуилендиизоцианат	Триэтаноламин + (1,5 : 1) + диэтаноламин	1 : 1,1 : 0,035	3700
2	Диэтиленгликольадипинат, мол. вес 1600	То же	То же	1 : 1,2 : 0,100	2600
3	Олигобутадиендиол, мол. вес 1600	» »	Триэтаноламин	1 : 1,68 : 0,4	2400
4	Олигоизопрепдиол, мол. вес 2000	» »	То же	1 : 1,68 : 0,4	3200

исследованных полимеров. Здесь же приведены данные по величине среднего молекулярного веса  $M_c$  между узлами сетки, определенные на основании данных по равновесному модулю высокоэластичности, как описано ранее [1]. Измерения проводили на установке Мак-Бэна с вольфрамовыми спиральями чувствительностью 4 мг/мм.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изотермы сорбции диоксана изученными полиуретанами. Как видно из рисунка, изотермы сорбции имеют S-образную форму и отличаются по виду от полученных в работе [2] для полиуретанов на основе сложных полиэфиров.

Анализ рис. 1 показывает, что для полиуретана 1 с наибольшим  $M_c$  (см. табл. 1) наблюдается наибольшая сорбция. Для образца 2, той же природы, но с меньшим  $M_c$ , величина сорбции наименьшая. Следует отметить, что величины сорбции диоксана полиуретанами III—IV, несмотря на различную природу, близки при сравнительно небольших упругостях паров (до 50%). При  $P_1/P_{1_0} > 50\%$  наблюдается различие в величинах сорбции диоксана этими полиуретанами.

Для исследования влияния температуры на сорбцию полиуретанами диоксана получены изотермы сорбции при 25 и 40°. На рис. 2 приведены изотермы сорбции диоксана полиуретанами при различных температурах.

Анализ этих рисунков показывает, что изотермы изотерм при 40° лежат выше в данном случае с повышением температуры происходит увеличение сорбции диоксана, которое наблюдается

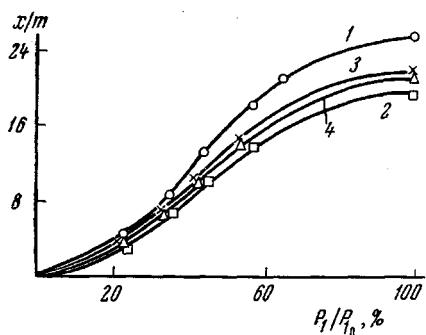


Рис. 1. Изотермы сорбции диоксана исследованными полиуретанами при 25°:

1 — полиуретан на основе ДЭГА и ТДЦ, спивающий агент ТЭА + ДЭА, мольное соотношение 1 : 1,1 : 0,035 (I); 2 — то же, мольное соотношение 1 : 1,2 : 0,100 (II); 3, 4 — полиуретан на основе олигобутадиенидиола и ТДЦ, спивающий агент ТЭА, мольное соотношение 1 : 1,68 : 0,4 (III) и (IV) соответственно

что во всех случаях начальные участки при 25°, т. е. в данном случае с повышением температуры происходит увеличение сорбции диоксана, которое наблюдается

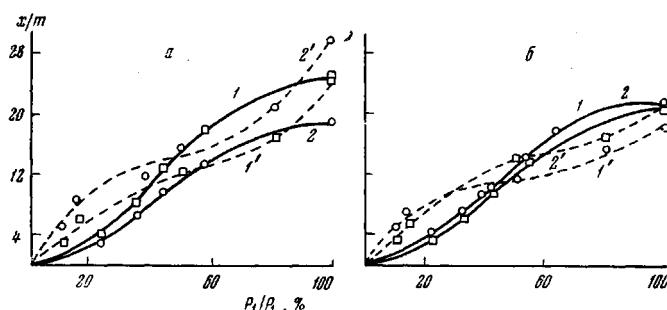


Рис. 2. Изотермы сорбции диоксана полиуретанами при различных температурах:

а: 1, 1' — полиуретан I; 2, 2' — полиуретан II; б: 1, 1' — полиуретан III; 2, 2' — полиуретан IV. Сплошные кривые — 25°; пунктирные — 40°

обычно для полимеров и обусловлено увеличением подвижности сегментов макромолекул. При больших упругостях паров ( $P_1/P_{1_0} > 50\%$ ) картина меняется, т. е. участки изотерм при 25° лежат выше, чем при 40°. Ранее сообщалось, что при температурах вблизи 40° в растворах линейных полиуретанов и в твердых полимерах наблюдается конформацион-

ный переход, связанный с разрушением межмолекулярных водородных связей [3]. Очевидно, при упругости паров, равной примерно 50%, концентрация диоксана достигает своего критического значения, после которого происходят изменения в структуре спицых полиуретанов. Учитывая то обстоятельство, что полиуретаны характеризуются наличием большого числа физических связей, обусловленных взаимодействием между собой полярных и углеводородных групп, можно предположить, что вследствие селективного взаимодействия с растворителем при определенной его концентрации происходит перераспределение физических связей в пространственной сетке полиуретана, что приводит к возникновению пространственной сетки, отличной от исходной, и изменению вследствие этого ее поведения при сорбции.

Таким образом, при сорбции паров растворителя происходят изменения густоты сетки физических связей, как и при набухании полиуретанов, как это показано в [4].

В связи с этим для расчета изменений термодинамических функций при сорбции мы использовали только участки сорбционных кривых до относительной упругости паров 50%, соответствующей началу изменений структуры.

Изменение парциальной удельной свободной энергии рассчитывали по формулам:

$$\Delta F_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_{1_0}} \quad (1)$$

$$\Delta F_2 = \int_a^b \frac{\omega_1}{\omega_2} d(\Delta F_1) \quad (2)$$

где  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_2$  — изменения парциальной удельной свободной энергии, а  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — весовые доли диоксана и полимера, соответственно. Зная  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_2$  при двух температурах, можно найти изменение парциальной удельной энталпии по формулам [5]:

$$\Delta H_1 = \frac{T_1 \Delta F_1(T_2) - T_2 \Delta F_1(T_1)}{T_1 - T_2} \quad (3)$$

$$\Delta H_2 = \frac{T_1 \Delta F_2(T_2) - T_2 \Delta F_2(T_1)}{T_1 - T_2} \quad (4)$$

Мы считали возможным применить формулы (3) и (4) для расчета  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ , так как известно [6], что теплота взаимодействия полимеров в высокозластическом состоянии с низкомолекулярными веществами не зависит от температуры.

Величину изменения энталпии системы находили по уравнению:

$$\Delta H = \Delta H_1 \omega_1 + \Delta H_2 \omega_2$$

Для определения изменения энтропии использовали уравнение:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T} \quad (5)$$

В табл. 2 приведены значения термодинамических величин для исследованных полимеров. Как видно из таблицы (см. величины  $\Delta H$ ), сорбция полиуретанами диоксана протекает с поглощением тепла, что характерно для растворения полимеров, находящихся в высокозластическом состоянии [5].

В связи с тем, что изменение энталпии в исследуемом случае значительно, определение сегмента, характеризующего гибкость цепи, из сорбционных данных, проводимое обычным методом [7], неверно, так как величина сорбции здесь будет определяться не только изменением числа конформаций цепей, но и изменением величины энергетического барьера вращения отрезков цепей в сетке, что проявляется в изменении энталпии.

Таблица 2

Изменение некоторых термодинамических величин при сорбции

$x/m$	$\omega_2$				$\Delta F_{1\text{уд}}, \text{кал/г}$				$\Delta F_{2\text{уд}}, \text{кал/г}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
0,025	0,975	0,976	0,975	0,976	-12,82	-11,23	-12,39	-13,80	-0,03	-0,05	-0,07	-0,06
0,050	0,953	0,952	0,952	0,953	-9,37	-7,92	-8,85	-9,37	-0,16	-0,12	-0,18	-0,24
0,075	0,930	0,930	0,930	0,930	-7,70	-6,56	-6,89	-7,10	-0,27	-0,21	-0,26	-0,34
0,100	0,910	0,909	0,909	0,908	-6,53	-5,38	-5,78	-4,94	-0,37	-0,31	-0,39	-0,46
0,125	0,881	0,889	0,889	0,888	-5,86	-4,42	-4,69	-4,82	-0,45	-0,46	-0,54	-0,61
0,150	0,870	—	—	-4,83	—	—	—	-0,56	—	—	—	—

$x/m$	$\Delta H = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2, \text{кал/г}$				$T\Delta S_2, \text{кал/г}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0,025	3,71	3,73	2,73	3,40	1,09	0,96	0,74	1,09
0,050	—	6,64	—	—	2,67	—	—	—
0,075	4,89	9,48	6,57	5,97	6,64	—	3,56	2,87
0,100	5,33	12,05	6,30	8,64	11,20	2,53	4,08	6,70
0,125	5,21	14,23	6,90	10,71	16,27	4,70	6,29	9,18
0,150	5,68	—	—	—	19,19	—	—	—

Примечание. Порядковые номера 1, 2, 3, 4 соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Об изменении гибкости цепей в данном случае можно судить по изменению парциальной удельной энтропии полимера  $\Delta S_2$ . На рис. 3 представлено изменение  $T\Delta S_2$  при сорбции для исследованных полиуретанов. Как

видно из рис. 3, для полиуретана на основе олигодизтиленгликольдиципината изменение энтропии зависит от степени сшивки:  $T\Delta S_2$  больше для полиуретана с меньшей степенью сшивки. Это указывает на увеличение гибкости отрезков цепи в сетке при уменьшении эффективной плотности сшивки (увеличение  $M_c$ ). Зависимость гибкости от природы олигомера можно проследить при рассмотрении изменения энтропии полиуретанов на основе олигодиендиолов, которые отличаются только природой олигомеров; рис. 3 показывает, что изменение  $T\Delta S_2$  для полиуретанов на основе олигоизопрендиола меньше, чем для олигобутадиендиола, т. е. гибкость цепи меньше для пространственной сетки полиуретана на основе олигоизопрена. Это может быть обусловлено наличием в цепи олигоизопрена метильной группы, которая чисто геометрически мешает проявлению такой же гибкости цепи, как в случае олигобутадиендиола. Однако следует отметить, что влияние природы олигодиендиола на степень гибкости сказывается не так сильно, как влияние изменения степени сшивки в случае полиуретанов на основе сложного полиэфира.

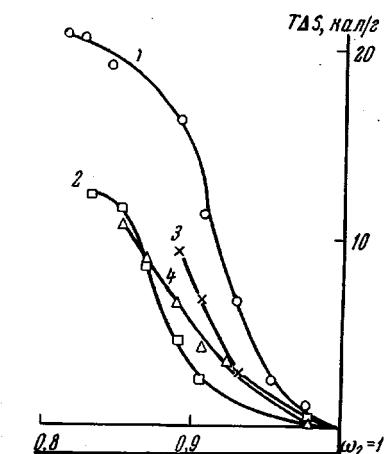


Рис. 3. Изменение парциальной удельной энтропии полимеров при сорбции:

1 — полиуретан I; 2 — полиуретан II; 3 — полиуретан III; 4 — полиуретан IV

Таким образом, проведенные исследования показывают, что гибкость отрезков цепей в пространственной сетке полиуретана определяется как

химической природой блока, так и, в большей мере, степенью спивки сетки.

Это позволяет заключить, что оценка гибкости цепей, произведенная из данных для линейных молекул, не может быть перенесена на системы, в которых молекулы спиты и образуют трехмерную сетку. Действительно, в соответствии с [8], чем большее число конформаций может принять молекула, тем она гибче. Гибкость есть функция молекулярного веса. Естественно, что вхождение в сетку ограничивает число конформаций, т. е. гибкость отрезков цепей. В нашем случае наличие межмолекулярных взаимодействий, изменяющихся с густотой сетки, изменяет потенциальный барьер вращения и, таким образом, изменяет гибкость отрезков цепей между узлами даже тогда, когда расстояние между узлами превосходит величину термодинамического сегмента, найденного для не связанных в сетку высокомолекулярных линейных цепей.

### Выводы

1. Исследована сорбция диоксана полиуретанами с разной степенью спивки и на основе олигомеров различной природы.
2. На основании данных по сорбции диоксана полиуретанами при двух температурах высказано предположение об изменении структуры сетки при определенной концентрации диоксана.
3. На основании расчетов изменений термодинамических функций при сорбции, в частности, изменения парциальной удельной энтропии полимеров, сделан вывод о том, что гибкость отрезков цепи в сетке определяется химической природой блоков полиуретана и в большой мере степенью спивки сетки.

Институт химии  
высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
17 IV 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, А. А. Вильчинская, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 138.
2. А. А. Тагер, Л. Я. Карась, Докл. АН СССР, 165, 1122, 1965.
3. А. Е. Несторов, Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Л. М. Сушко, Л. И. Рябоконь, Высокомолек. соед., A9, 2459, 1967.
4. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 131.
5. R. W. Nakala, J. Phys. Chem., 56, 427, 1952.
6. С. И. Мирсон, С. М. Липатов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 4, 1961.
7. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, 1963, стр. 380.
8. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.

УДК 546.811/814 + 547.25:543.42

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ БУТИЛЛИТИЯ С ТРИЭТИЛВИНИЛСТАННАНОМ ПРИ ПОМОЩИ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

*А. Ю. Александров, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко,  
В. А. Мальцев, Н. А. Платэ*

Бутиллитий в последнее время широко применяется как эффективный катализатор анионной полимеризации винильных мономеров [1]. К числу мономеров, принципиально способных полимеризоваться по анионному механизму, относятся и винильные производные олова. Однако, на примере