

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 5

УДК 541.64:536.6:539.107

## ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ, ОБРАЗОВАННЫХ СИЛЬНЫМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

*В. П. Дорожкин, В. И. Кимельблат*

Выведены уравнения, позволяющие предсказать температуру фазового перехода в термоэластопласте, микрофазы которого образованы сильным межмолекулярным взаимодействием, и величину ее понижения с уменьшением доли микрофаз. Возможность использования этих уравнений показана на примере термоэластопласта, макромолекулы которого состоят из диэтиленуретановых и полидиэтиленадипинатуретановых блоков.

В настоящее время известно два основных типа термоэластопластов. К первому можно отнести термоэластопласт (ТЭП), содержащий макроцепи типа А—В—А, где А — жесткий и В — гибкий блок. Микрофазовое разделение блоков А и В происходит вследствие термодинамической несовместимости их из-за различного химического строения [1]. Ко второму типу относятся полимеры, макроцепи которых составлены из блоков близкого химического строения и резко отличающихся интенсивностью межмолекулярного взаимодействия.

Наиболее характерными представителями первой группы являются стирол — бутадиен-стирольный и стирол — изопрен-стирольный блок-полимеры; второй — уретановые полимеры, содержащие макромолекулы с сильно меняющейся концентрацией уретановых связей вдоль макроцепи [2]. Очевидно, возможны различные комбинации этих двух основных типов и, как следствие из этого, появление новых, еще не обнаруженных свойств ТЭП.

Тот значительный интерес к ТЭП, который обнаружился в последние несколько лет, обусловливается наличием в системах ТЭП микрофаз, которые являются обратимыми физическими макросшивками цепей блок-полимера. Физические макросшивки позволяют достичь высоких физико-механических показателей полимера без химического сшивания макромолекул.

Мейером [3] была предложена теория блок-полимеров первого типа путем совместного использования общих приемов теории квазирешетки и статистической механики макромолекул. Эта теория позволяет предсказать радиус микрофазы (в случае формы сферы) в зависимости от молекулярного веса гибкого блока, а также критическое значение молекулярного веса жесткого блока, необходимое для появления микрофазы.

В данной работе предлагается термодинамическая теория образования ТЭП второго типа с использованием простой решеточной модели Флори — Хаггинса [4]. Основанием для использования модели псевдорешетки, при всех кажущихся ее недостатках, служат хорошо подтверждающие теорию экспериментальные данные [5].

**Термодинамика образования ТЭП строения А—В.** В структуре ТЭП второго типа строения А—В жесткие блоки А объединяются в микрофазу из-за наличия сильного межмолекулярного взаимодействия. Блоки В вы-

полняют роль матрицы системы. Рассмотрим процесс перехода гибкой макромолекулы в систему ТЭП А—В. Для этого нужно, чтобы часть макроцепи «ожестчилась» (блок А) и вошла в микрофазу. Для обратного перехода необходима определенная температура  $T_p$ , при которой физические связи разрушились бы и появилась гибкость, характерная для остальной части макромолекулы. Основное уравнение образования ТЭП А—В имеет следующий вид:

$$\Delta G_{t,p} = \Delta H_{t,p} - T \Delta S_{t,p} = \Delta \mu_A Z_A' + \Delta \mu_B Z_B' - A, \quad (1)$$

где  $\Delta G_{t,p}$  — изобаро-изотермическое изменение функции Гиббса;  $\Delta H_{t,p}$  — изменение энтальпии при фазовом переходе;  $\Delta S_{t,p}$  — изменение энтропии фазового перехода;  $\Delta \mu_A$  — изменение химического потенциала звена А при переходе от исходного в конечное состояние;  $\Delta \mu_B$  — изменение химического потенциала звена В при переходе от исходного в конечное состояние;  $Z_A'$ ,  $Z_B'$  — число звеньев А, В, участвующих в фазовом переходе;  $A$  — работа, затраченная на образование поверхностей раздела микрофаз.

Подсчитаем антропию макроцепи, находящейся в системе ТЭП А—В. С этой целью рассмотрим раствор ТЭП А—В в каком-нибудь растворителе. Обозначим через  $n_1$  — число молекул растворителя; через  $n_2$  — число макромолекул ТЭП А—В. Число клеток в решетке  $n_0 = n_1 + n_2 Z$ , где  $Z = Z_A + Z_B$  — число звеньев обоего типа в одной макромолекуле. Для простоты примем, что все макромолекулы характеризуются одним значением  $Z$ .

Предположим, что в решетку внесено уже  $i$  макромолекул. Напишем выражение для числа возможных расположений  $i+1$  цепи в решетке. Начнем рассмотрение цепи со стороны блока В. Для первого звена имеется  $n_0 - Zi$  пустых мест, для второго звена  $Z_B$  возможно  $v$  различных положений ( $v$  — координационное число решетки). Если обозначить через  $f_i$  вероятность того, что клетка окажется занятой звеном из предшествующих  $i$  макромолекул, то число различных положений, возможных для второго звена, будет равно  $v(1-f_i)$ . Для третьего, четвертого и всех остальных звеньев  $Z_B$  число возможных положений в решетке будет выражаться  $(v-1)(1-f_i)$ . Для первого звена  $Z_A$  доступными из координационной сферы решетки могут быть  $(v-1)$  клеток, для последующих звеньев  $Z_A$  из координационной сферы будет доступна только одна клетка на каждое звено, так как рассматривается случай тактоидной формы микрофазы. Вероятность того, что для всех звеньев блока А одной макромолекулы доступные клетки окажутся свободными будет  $(1-f_i)^{Z_A}$ . Надо также учесть вероятность следования за  $Z_B$  звеньями только  $Z_A$  звеньев блока А, так как ТЭП А—В получается из смеси высокомолекулярного соединения (блок В) и низкомолекулярного вещества (образует блок А). Для первого звена  $Z_A$  она равна  $(i+1)Z_A/(i+1)(Z_A+Z_B)$ ; вероятность того, что и следующим звеном будет звено природы А равна  $[(i+1)Z_A-1]/[(i+1)(Z_A+Z_B)-1]$ . Общая вероятность расположения звеньев  $Z_A$  в блок А составит

$$\prod_{m=0}^{m=(i+1)Z_A-1} \frac{(i+1)Z_A - m}{(i+1)(Z_A + Z_B) - m} = \frac{1}{C_{(i+1)(Z_A+Z_B)}^{(i+1)Z_A}}$$

Таким образом, для цепочки  $i+1$  в решетке окажется  $\beta_{i+1}$  возможных расположений

$$\beta_{i+1} = (n_0 - Zi) \cdot v \cdot (v-1)^{Z_B-2} \cdot (1-f_i)^{Z_B-1} \cdot (v-1) \cdot (1-f_i)^{Z_A} \cdot \frac{1}{C_{(i+1)Z}^{(i+1)Z_A}},$$

или

$$\beta_{i+1} = \frac{(n_0 - Zi)^Z}{C_{(i+1)Z}^{(i+1)Z_A}} \cdot (v-1)^{Z_B} \frac{1}{n_0^{Z-1}}, \quad (2)$$

так как

$$1 - f_i = \frac{n_0 - Zi}{n_0} \quad (3)$$

Число возможных расположений в решетке  $n_2$  цепочек ТЭП А—В

$$\Omega = \frac{\prod_{i=0}^{n_2-1} \beta_{i+1}}{n_2!} \quad (4)$$

$$\Omega = \frac{\prod_{i=0}^{n_2-1} \left\{ \frac{(n_0 - Zi)!}{[n_0 - Z(i+1)]!} \cdot \frac{[(i+1)Z_A]! [(i+1)Z_B]!}{[(i+1)Z]!} \cdot (v-1)^{Z_B} n_0^{1-Z} \right\}}{n_2!} \quad (5)$$

Энтропия раствора ТЭП А—В  $S = K \cdot \ln \Omega$  после применения формулы Стирлинга и обычных упрощений дает

$$S = -K \left\{ n_1 \ln \left[ \frac{n_1}{n_1 + n_2 Z} \right] + n_2 \ln \left[ \frac{n_2}{n_1 + n_2 Z} \right] - (Z-1)n_2 \cdot \ln \left( \frac{1}{n_0} \right) - n_2 Z_B \ln (v-1) - \frac{n_2(n_2+1)}{2} \left( Z_A \ln \left[ \frac{Z_A}{Z_A + Z_B} \right] + Z_B \ln \left[ \frac{Z_B}{Z_A + Z_B} \right] \right) \right\} \quad (6)$$

Если в формуле (6) принять  $n_1 = 0$ , то в результате должна получиться энтропия блок-полимера, в котором звенья А еще не агрегатированы в микрофазу

$$S_{n_1=0} = -K \left\{ -n_2 \ln Z - n_2 (Z-1) \ln \left[ \frac{1}{n_2 Z} \right] - \frac{n_2(n_2+1)}{2} \cdot (Z_A \ln N_A + Z_B \ln N_B) - n_2 Z_B \ln (v-1) \right\}, \quad (7)$$

где  $N_A = Z_A / (Z_A + Z_B)$  и  $N_B = Z_B / (Z_A + Z_B)$  — мольные доли  $Z_A$  и  $Z_B$  звеньев соответственно в блок-полимере.

Энтропия исходной системы, состоящей из гибких и не образующих кристаллических областей макромолекул, была подсчитана Флори [4]

$$S_{\text{исх}} = K \cdot n_2 \left\{ \ln Z + (Z-1) \ln \left( \frac{v-1}{n_2 Z} \right) \right\} \quad (8)$$

Переход от исходной термодинамической системы к блок-полимеру А—В, в котором нет еще микрофазового разделения, сопровождается уменьшением энтропии

$$\Delta S' = S_{n_1=0} - S_{\text{исх}} = -Kn_2 \left\{ -\frac{n_2+1}{2} (Z_A \ln N_A + Z_B \ln N_B) - (1-Z_A) \ln (v-1) \right\} \quad (9)$$

Учтем изменение энтропии вследствие агрегации блоков А в тактоидные микрофазы. Очевидно, для этого надо подсчитать уменьшение энтропии при переходе от случайного расположения первого звена блока А на решетке и расположением этого звена на поверхности микрофазы. Случайная смесь  $n_2$  цепей А—В имеет  $n_2(Z_A + Z_B)$  число клеток решетки. Число клеток, доступных для первого звена блока А  $i$ -ой цепи после расположенных в решетке  $i-1$  макромолекул, равно  $(n_2 - i + 1)Z$ . Таким образом, общее число отдельных путей  $\Omega_1$  расположения первого звена блока А каж-

дой  $n_2$  идентичных макромолекул на решетке есть

$$\Omega_1 = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} [(n_2 - i + 1) Z] = (Z_A + Z_B)^{n_2} \quad (10)$$

и энтропия, связанная с  $\Omega_1$ ,  $S_1 = n_2 \cdot K \cdot \ln (Z_A + Z_B)$ .

В системе ТЭП А—В предполагается, что межлицевая область подразделяется на  $p$  клеток, где  $p$  — удвоенное число блоков А в микрофазе.

Если область присоединения ограничивается межлицевой областью толщиной  $\Delta l_z$  ( $l_z$  — длина тактоида), тогда каждая макромолекула, добавленная в систему ТЭП А—В, будет занимать  $2Z_A \cdot \Delta l_z / l_z$  клеток межлицевой поверхности микрофазы. Это следует из числа решеточных клеток на поверхности микрофазы  $2\pi R^2 \Delta l_z / V$ , где  $V$  — объем, требуемый для одного звена А;  $R$  — радиус тактоида. Объем микрофазы  $\pi R^2 l_z = p \cdot Z_A \cdot V$ , откуда

$$V = \frac{\pi R^2 \cdot l_z}{p \cdot Z_A}$$

После того, как  $(i-1)$  цепочек расположились в микрофазах, число свободных для расположения  $i$ -ой макромолекулы клеток будет составлять  $(n_2 - i + 1) \left( \frac{2Z_A \cdot \Delta l_z}{l_z} \right)$ , а

$$\Omega_1' = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} (n_2 - i + 1) \left( \frac{2Z_A \cdot \Delta l_z}{l_z} \right) = \left( \frac{2Z_A \cdot \Delta l_z}{l_z} \right)^{n_2} \quad (11)$$

и

$$S_1' = K n_2 \ln \left[ \frac{2Z_A \cdot \Delta l_z}{l_z} \right] \quad (12)$$

Уменьшение энтропии  $\Delta S_1'$ , обусловленное выделением блоков А в микрофазы, определяется уравнением

$$\Delta S_1' = K n_2 \ln \left[ \frac{2Z_A \cdot \Delta l_z}{l_z \cdot (Z_A + Z_B)} \right] \quad (13)$$

$$\ln [2Z_A \Delta l_z / l_z Z] \approx \ln [2\alpha / Z],$$

так как принимаем отношение  $\Delta l_z / l_z \approx \alpha / Z_A$ , где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Общее изменение энтропии при переходе от исходной системы к системе ТЭП А—В будет выражаться формулой

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S' + \Delta S_1' &= -K n_2 \left\{ -(1 - Z_A) \ln (v - 1) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{n_2 + 1}{2} \cdot (Z_A \ln N_A + Z_B \ln N_B) - \ln \left[ \frac{2\alpha}{Z} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $\Delta S$ , приведенная к одному молю ТЭП А—В.

$$\Delta S_{n_2=1} = -R \left\{ -(1 - Z_A) \ln (v - 1) - (Z_A \ln N_A + Z_B \ln N_B) - \ln \left[ \frac{2 \cdot \alpha}{Z} \right] \right\} \quad (15)$$

Значение величины  $A$ , по-видимому, должно определяться величинами поверхности раздела между блоками А и В и величиной взаимодействия звеньев А и В, которую можно охарактеризовать значением межлицевого взаимодействия  $G$  (дин/см). Общая поверхностная работа в системе ТЭП

A—B становится

$$A = \eta_{\text{мк}} \cdot (2\pi R^2 + 2\pi R \cdot l_z) \cdot G, \quad (16)$$

где  $\eta_{\text{мк}}$  — число микрофаз в системе ТЭП A—B, образованной макроцепями.

Очевидно, число макроцепей  $n_2$  можно определить

$$n_2 = \frac{N \rho \eta_{\text{мк}} \pi R^2 l_z}{M_A}, \quad (17)$$

где  $N$  — число Авогадро;  $M_A$  — молекулярный вес блока A.

Из уравнения (17) находим, что

$$\eta_{\text{мк}} = \frac{M_A \cdot n_2}{N \rho \pi R^2 l_z} \quad \text{и} \quad A = \frac{M_A n_2 (R + l_z) G}{N \rho R l_z} \quad (18)$$

Принимая значение  $G$  в пределах 5—30 дин/см для пар полимеров близкой природы,  $l_z = 300—10\,000 \text{ \AA}$ ,  $R = 20—100 \text{ \AA}$  и считая, что молекулярный вес ТЭП A—B не превышает  $1 \cdot 10^6$ , находим, что величина  $A$  слишком мала и может не приниматься во внимание. Тогда уравнение (1) принимает окончательно следующий вид:

$$\Delta G_{T,P} = n_2 (\Delta h_A \cdot Z_A + \Delta h_B \cdot Z_B) + T \cdot K n_2 \times \\ \times \left\{ - (1 - Z_A) \ln (v - 1) - \frac{n_2 + 1}{2} (Z_A \ln N_A + Z_B \ln N_B) - \ln \left[ \frac{2 \cdot a}{Z} \right] \right\}, \quad (19)$$

где  $\Delta h_A$ ,  $\Delta h_B$  — мольное изменение энтальпии звена  $Z_A$  и  $Z_B$  при фазовом переходе соответственно.

Частные производные от изменения  $\Delta G_{n_2=1}$  по числу звеньев  $Z_A$  и  $Z_B$ , содержащихся в одной макромолекуле, дадут значения мольного изменения химических потенциалов звеньев  $Z_A$  и  $Z_B$  при переходе от исходной термодинамической системы к системе ТЭП A—B

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial Z_A} = \left\{ \frac{\Delta h_A}{RT} + \ln (v - 1) - \ln N_A + \frac{1}{Z} \right\} RT = \Delta \mu_A \quad (20)$$

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial Z_B} = \left\{ \frac{\Delta h_B}{RT} - \ln N_B + \frac{1}{Z} \right\} RT = \Delta \mu_B \quad (21)$$

Формула (20) описывает разность химических потенциалов звена A в системе ТЭП A—B и в «жидком» состоянии. Эта разность помимо уравнения (20) может быть записана еще как

$$\Delta \mu_A = \Delta G_A = (\Delta h_A - T \Delta S_A) \quad (22)$$

Отношение  $\Delta h_A / \Delta S_A$  определяется как температура, при которой разрушаются физические межмолекулярные связи и происходит исчезновение микрофаз ( $T_p$ )

$$\Delta \mu_A = \Delta h_A \left( 1 - \frac{T}{T_p} \right) \quad (23)$$

Принимая, что  $\Delta h_A$  и  $\Delta S_A$  прямо от температуры не зависят, приравниваем уравнение (20) к выражению (23)

$$\Delta h_A \left( 1 - \frac{T}{T_p} \right) = \left\{ \frac{\Delta h_A}{RT} + \ln (v - 1) - \ln N_A + \frac{1}{Z} \right\} RT \quad (24)$$

Из уравнения (24) следует

$$\frac{1}{T_p} = \frac{R}{\Delta h_A} \cdot \ln \left[ \frac{e^{1/Z} \cdot (v - 1)}{N_A} \right] \quad (25)$$

Изменение температуры, при которой осуществляется разрушение микрофазы до состояния разупорядочивания, описывается следующей фор-

мулой:

$$\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0} = - \frac{R}{\Delta h_A} \ln N_A \quad (\text{до разупорядочивания}) \quad (26)$$

$T_p^0 = T_p \quad \text{при} \quad N_A = 1.$

По форме уравнение (26) аналогично уравнению Флори, выведенному им для случая равновесной кристаллизации полимеров [6]. И уравнение Флори, и уравнение (26) показывают, что величина изменения температуры фазового перехода блок-полимерной системы определяется только величиной энталпии разупорядочивания звена жесткого блока и мольным содержанием звеньев  $Z_A$  в полимере.

Возвращаясь к уравнению (25) можно отметить, что температура исчезновения микрофаз мало зависит от молекулярного веса ТЭП А—В, если степень полимеризации (поликонденсации) достаточно велика, и в большей мере определяется координационным числом  $v$ .

Как выше уже указывалось, второй тип ТЭП описывает полимер, состоящий из блоков близкой химической природы с большим различием межмолекулярного взаимодействия по блокам.

Для получения полимера, наиболее хорошо описывающего ТЭП второго типа, синтезировали блок-уретановые полимеры на основе механической смеси высокомолекулярного диэтиленадипината (ПДГА) и диизопропиленгликоля (ДГ). ПДГА предварительно фракционировали на узкие фракции и в дальнейшем использовали фракцию с  $M=1500$ ; ДГ очищали перегонкой в вакууме. Обезвоженная (0,01 по Фишеру) смесь ПДГА и ДГ вступала во взаимодействие с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ), причем соотношение групп ОИ и NCO было эквимолярным.

Мы считаем, что в результате реакции ТДИ со смесью диолов образуется преимущественно блок-уретановый полимер типа А—Б (А — жесткий блок, состоящий из диэтиленуретановых звеньев; Б — гибкий блок, состоящий из полизиэтиленадипинатуретановых звеньев), так как в работе [7] показано, что скорость реакции низкомолекулярных диолов с диизоцианатами значительно выше, чем высокомолекулярных. Реакции проводили в ацетоне (40 вес.%) при температуре кипения в течение 5–10 час., пока не выпадал осадок полимера. Далее осадок высушивали от ацетона в термошкафу и разделяли методом градиентного проявления на 20–24 фракции. Наиболее подходящей парой растворитель — осадитель оказалась ДМФА — диизопропиленовый эфир, так как процесс растворения — осаждения полимера этой парой не вызывал каких-либо значительных изменений молекулярного веса, в отличие от используемой в [8] пары ДМФА — вода.

Получение блок-полимеров А—Б с различной  $N_A$  осуществляли варьированием соотношения ПДГА:ДГ в механической смеси.

Теплофизические измерения проводили на дериватографе системы Паулик. Скорость нагрева образцов составляла 1 град/мин.

Ниже приведены данные по температурам распада упорядоченных фаз различных фракций полиуретана, полученного только на основе ДГ ( $N_A=1$ ).

Фракция, №	4	6	7	8	10	14	17
$T_p, ^\circ\text{C}$	185	181	186	181	185	182	186

Статистический обсчет данных на воспроизводимость опытов по фракционированию и измерению  $T_p^0$  показал, что опыты воспроизводимы с вероятностью 0,95 и разброс данных по  $T_p^0$  фракций около среднего значения  $184^\circ$  обусловлен только ошибкой эксперимента, а не какой-либо функциональной зависимостью. Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают малую зависимость  $T_p^0$  от молекулярного веса полимера при его достаточно большом значении (уравнение (25)).

Ниже представлены  $T_p$  блок-уретановых полимеров, отличающихся мольным содержанием жестких блоков, а также вычисленные по уравнению (26) значения  $\Delta h_A$  с разными мольными долями жесткого блока.

$N_A$	0,70	0,60	0,48
$T_p^0, ^\circ\text{C}$	121	105	83
$\Delta h_{A_i}, \text{ккал/моль}$	2,0	2,3	2,7

Подстановкой в уравнение (25) найденных по уравнению (26) значений энталпии разупорядочивания  $\Delta h_A$  находятся величины координационных чисел, которые лежат в пределах 10—14.

По-видимому, в данном случае наиболее вероятна гексагональная решетка с  $v=12$ .

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
20 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Paxton, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1499, 1963.
  2. W. R. Eltroy, Бельг. пат. 627182; Chem. Abstrs., 60, 10826h, 1964.
  3. D. J. Meier, J. Polymer Sci., C26, 81, 1969.
  4. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51, 1942; M. Huggins, J. Phys. Chem. solids, 46, 151, 1942.
  5. D. E. Roberts, L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 77, 781, 1955.
  6. P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848, 1955.
  7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Анухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, З. С. Королькова, Высокомолек. соед., A9, 200, 1967.
  8. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, А. И. Демина, А. И. Широбокова, Высокомолек. соед., 8, 938, 1966.
-