

щен дивинилбензольным компонентом. Подобная картина наблюдается при сополимеризации стирола с изомерами ДВБ [3]. Сополимеры *m*- и *n*-изомеров ССФ с *m*-ДВБ содержат больше сульфогрупп, а *m*-ССФ с *n*-ДВБ и *m*-ССК с *n*- и *m*-ДВБ обогащены звеньями ДВБ.

В табл. 2 приведены значения функции распределения f звеньев изомеров ССК и ССФ (M_1) в сополимерах с изомерами ДВБ (M_2), вычисленные по формулам

$$f_n(M_1) = \frac{\left[r_1 \cdot \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \right]^{n-1}}{\left[1 + r_1 \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \right]^n}; \quad f_n(M_2) = \frac{\left[r_2 \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \right]^{n-1}}{\left[1 + r_2 \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \right]^n}$$

Из изложенного следует, что введение сульфогруппы в бензольное ядро приводит к повышению реакционной способности сульфостиролов по сравнению со стиролом. Самой высокой реакционной способностью обладает *n*-ССФ.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реагентов и
особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
16 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Wiley, S. F. Reed, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2171, 1956.
2. К. М. Ройзен, И. М. Билик, Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЕА, вып. 20, 1969, стр. 118.
3. Т. А. Аптова, Ю. Я. Бабушкин, Е. А. Гукасова, В. Е. Егоров, Г. В. Королев, С. Б. Макарова, Б. Р. Смирнов, Т. М. Черняевская, Высокомолек. соед., A12, 1246, 1970.
4. К. М. Ройзен, Т. Н. Коровина, С. Б. Макарова, Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЕА, вып. 25, 1973, стр. 20.
5. Р. А. Мелнгальве, Диссертация, 1973.

УДК 541.64:539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ УРЕТАНОВОГО КАУЧУКА СЛОЖНОЭФИРНОЙ ПРИРОДЫ

**Ю. Н. Хакимуллин, Ю. О. Авверко-Антонович,
П. А. Кирпичников, М. А. Гасникова**

Известно, что плотность энергии когезии ($\Pi_{\text{ЭК}} = \delta_{\text{пп}}^2$, где $\delta_{\text{пп}}$ — параметр растворимости полимера) является мерой интенсивности межмолекулярных взаимодействий в полимере и имеет первостепенное значение для оценки растворимости и совместимости полимеров. Для уретановых каучуков этот важный фактор зависит, прежде всего, от природы олигомерного диола, примененного для синтеза эластомера, возрастаая с увеличением полярности олигомерной цепи. Так, для полиуретана на основе олигоизопрендиола $\Pi_{\text{ЭК}} = 81 \text{ кал}/\text{см}^3$ [1], на основе олигобутадиенинитрилдиола — $86 \text{ кал}/\text{см}^3$ [2], на основе простых олигоэфирдиолов — 90 — $95 \text{ кал}/\text{см}^3$ [3]. Относительно $\Pi_{\text{ЭК}}$ уретановых каучуков на основе сложных олигоэфиров данные различных исследователей существенно расходятся — от 96 [4] до $144 \text{ кал}/\text{см}^3$ [3]. Во всех этих работах был применен метод Джи, основанный на допущении, что максимальная степень равновесного набухания слабо спиртого эластомера достигается в растворителе, параметр растворимости которого δ_r равен $\delta_{\text{пп}}$ (в настоящее время это допущение вызывает серьезные возражения [5]).

Метод определения ПЭК полимеров, предложенный Шварцем [6], состоит в графическом решении известного уравнения Флори — Хаггинса

$$\chi = \chi_s + \frac{V_p}{RT} (\delta_{\Pi} - \delta_p)^2,$$

где χ — параметр термодинамического взаимодействия; $\chi_s \approx Z^{-1}$ (Z — координационное число); V_p — мольный объем растворителя. Использование этого метода, требующего знания величины χ_s , которая обычно принимается равной 0,32—0,34 [6], и параметров для ряда систем полимер — растворитель, оказалось весьма плодотворным для большого ряда карбоновых полимеров. Однако в случае уретановых каучуков применение такого решения уравнения Флори — Хаггинса вряд ли целесообразно, так как возможность специфических взаимодействий полимерных цепей с растворителями не позволяет считать постоянной величину χ_s .

В данной работе предпринята попытка определения ПЭК уретанового каучука путем аналитического решения уравнений Флори — Хаггинса и сравнения полученных данных с результатами определения δ_{Π} по температурной зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ полимера в подходящем растворителе [7]. Достоинством последнего метода является возможность определения ПЭК линейного полимера, что исключает влияние плотности цепей вулканизационной сетки на термодинамические свойства системы. Кроме того, использование во всех экспериментах одного растворителя позволяет считать неизменным характер межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель.

Использовали ненасыщенный уретановый каучук СКУН-50-ДГ, получаемый на основе смешанного олигоадипината этиленгликоля и диэтиленгликоля (при равномольном соотношении диолов), α -моноаллилового эфира глицерина и 2,4-толуиденизоцианата (мольное соотношение NCO : OH = 1 : 1). Получение ненаполненных серных вулканизатов описано в работе [8]. Значения параметров χ , использованные при решении уравнений Флори — Хаггинса, взяты из этой же работы, а величины δ_p и V_p из [9]. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,4 мм в интервале температур 15—60° и начальных концентрациях раствора 0,5—0,1 г/дл. В качестве растворителя использовали эпихлоргидрин. Линейная зависимость δ_{Π} от температуры позволила рассчитать значения этого параметра для всего интервала температур.

При рассмотрении термодинамического взаимодействия ненаполненного вулканизата с двумя растворителями близкой химической природы можно принять одинаковым характер этого взаимодействия и считать величину χ_s в уравнении Флори — Хаггинса постоянной для этих двух систем. Тогда, подставив в уравнение известные значения δ_p и V_p , мы получим два уравнения с двумя неизвестными (χ_s и δ_{Π}), решение которых позволяет найти обе эти величины. Результаты решений и некоторые исходные данные для пар растворителей бензол — толуол и ацетон — метилэтилкетон приведены в таблице.

Практическое совпадение полученных данных для систем с неполярными и полярными растворителями не является неожиданным, так как ПЭК является характеристикой полимера, а не системы полимер — растворитель. Величины χ_s , характеризующие абсорбцию растворителя поли-

Определение ПЭК решением уравнений Флори — Хаггинса

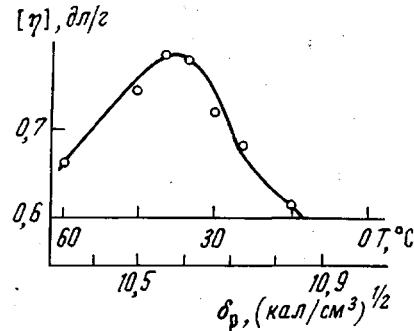
Растворитель	χ	V_p	δ_p , (кал/с.м) $^{1/2}$	χ_s	δ_{Π} , (кал/с.м) $^{1/2}$	ПЭК, кал/с.м 2
Бензол	0,68	89,0	9,22	0,42	10,52	110,7
Толуол	0,86	106,2	8,97	0,42	10,52	110,7
Ацетон	0,57	73,4	9,74	0,50	10,48	109,8
Метилэтилкетон	0,63	89,5	9,56	0,50	10,48	109,8

мерными цепями, для рассмотренных систем несколько отличаются и превосходят значения, обычно принимаемые для каучуков. По-видимому, здесь сказывается влияние значительной полярности полимерных цепей уретанового каучука, отличающей его от других эластомеров.

В системе полимер — растворитель максимальное взаимодействие полимерных цепей с молекулами растворителя наблюдается при равенстве параметров растворимости компонентов. Это проявляется в максимальной величине степени равновесного набухания сетчатых полимеров в таких системах, в максимальной $[\eta]$ растворов линейных полимеров и других экстремальных зависимостях термодинамических свойств систем от величины δ_p . Зависимость $[\eta]$ растворов уретанового каучука в эпихлоргидрине от его параметра растворимости, меняющегося в зависимости от температуры опыта (рисунок), имеет четко выраженный максимум при значении $\delta_p = 10,55 - 10,58 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$, что позволяет считать эту величину и параметром растворимости каучука. Плотность энергии когезии, определенная этим методом, составляет $111 - 112 \text{ кал/см}^2$, что хорошо согласуется с результатами, полученными при решении уравнений Флори — Хаггинса.

Таким образом, сопоставление результатов двух методов определения ПЭК уретанового каучука сложноэфирной природы позволяет считать эту величину равной $110 - 112 \text{ кал/см}^2$.

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



Зависимость характеристической вязкости уретанового каучука в эпихлоргидрине от температуры и δ_p

Поступила в редакцию
19 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. К. Грищенко, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Н. И. Бинькевич, В. И. Крахмалова, Высокомолек. соед., A10, 263, 1968.
2. Л. М. Сергеева, И. Б. Белов, Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, З. Е. Коган, А. Е. Калаус, Высокомолек. соед., A12, 2063, 1970.
3. Н. П. Анухтина, Е. Г. Эренбург, Л. Я. Раппопорт, Высокомолек. соед., 8, 1057, 1966.
4. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1967, стр. 131.
5. J. Biros, L. Zeman, D. Patterson, Macromolecules, 4, 30, 1971
6. А. Г. Шварц, Коллоидн. ж., 19, 376, 1957.
7. W. R. Song, D. W. Brounawell, Polymer Engng Sci., 10, 222, 1970.
8. А. А. Мухутдинов, Ю. О. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Т. З. Мухутдинова; Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), «Наукова думка», 1971, стр. 115.
9. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Грищенко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 425.