

УДК 541.64:547.841:536.7

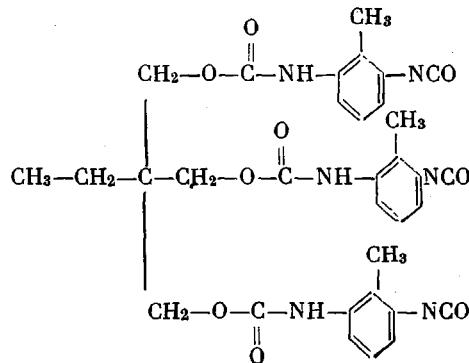
**СОРБЦИЯ ПАРОВ ДИОКСАНА ЭЛАСТОМЕРНЫМИ  
И СТЕКЛООБРАЗНЫМИ СЕТЧАТЫМИ ПОЛИУРЕТАНАМИ  
И ТЕРМОДИНАМИКА ЭТОГО ПРОЦЕССА**

*A. A. Tager, L. D. Dulycheva*

Изучена сорбция паров диоксана на 24 образцах полиуретанов (ПУ), отличающихся степенью сшивания, температурой стеклования  $T_c$ , плотностью и фазовым состоянием. На основании сорбционных данных рассчитаны разности химических потенциалов растворителя, средняя свободная энергия смешения, молекулярная масса термодинамического сегмента цепи  $M_t$ , а также параметры  $\chi_1$  по нескольким уравнениям. Показано, что механизм сорбции оказывается разным при температурах выше и ниже  $T_c$  и зависит от соотношения величин молекулярных масс термодинамического сегмента  $M_t$  и отрезка цепи между узлами сшивки  $M_c$ . Термодинамическое средство растворителя к сетчатому полимеру убывает в ряду: диоксан, циклогексанон, метилэтилкетон. При  $M_c > M_t$  оно не зависит от степени сшивания; при  $M_c < M_t$  качество растворителя ухудшается по мере увеличения степени сшивания. Показано, что ПУ, синтезированные в среде плохого растворителя, обладают большей плотностью, меньшей сорбционной способностью и большей механической прочностью, чем ПУ, синтезированные в среде хороших растворителей.

Несмотря на огромное значение пространственно-спиральных полимеров и большое число работ по изучению процессов их набухания, систематические исследования по влиянию степени сшивания на этот процесс отсутствуют. В данной работе сделана попытка восполнить этот пробел и на примере полиуретанов (ПУ) разной степени сшивания и различной природы отрезков цепи между узлами сетки выяснить некоторые общие закономерности механизма сорбции эластичными и стеклообразными сетками низкомолекулярных жидкостей и их паров и термодинамики этого процесса.

Синтезированы ПУ различной степени сшивания по методике, используемой для ПУ-лаков [1]. Исходными продуктами служили низкомолекулярные гликоли, простые и сложные олигоэфиры. В качестве сшивющего агента использовали аддукт trimetilolпропана и толуилендиизоцианата



Выбор двухкомпонентной системы дает возможность формировать сетки с более равномерным расположением узлов и заданной концентрацией, а также обеспечивает вовлечение всех звеньев в число эффективных цепей.

Синтез проводили в среде трех жидкостей: диоксане (ДО), циклогексаноне (ЦГ) и метилэтилкетоне (МЭК), в ряду которых, согласно [2, 3], термодинамическое сродство к ПУ ухудшается. Об этом свидетельствуют также значения параметров взаимодействия  $\chi_i$ , рассчитанные нами по равновесному набуханию синтезированных сетчатых ПУ в этих жидкостях. Для ДО  $\chi_i = 0,25$ , ЦГ – 0,37 и МЭК – 0,57.

Степень сшивания ПУ задавали длиной гликолевой компоненты и рассчитывали, исходя из модели идеальной сетки  $M_c^{\text{задан}}$ . Кроме того, были рассчитаны значения  $M_c$  из равновесного модуля растяжения  $M_c^{\text{мод}}$  и по изотермам сорбции.

Для выяснения роли концентрации уретановых групп и их влияния на сорбционную способность сетчатых ПУ были синтезированы линейные ПУ разной молекулярной массы с заведомо различной концентрацией уретановых групп. Высокомолекулярный ПУ получили по методике [4].

Таблица 1

Характеристика синтезированных полиуретанов

Олигоэфир, используемый в синтезе ПУ	Растворитель, в среде которого вели синтез	Краткое обозначение полиуретана	$\rho_2, \text{г/см}^3$	$M_c^{\text{задан}}$ , линейного ПУ	$M_c^{\text{мод}}$	$M_c^H$	$T_c, ^\circ\text{C}^*$
--------------------------------------	--	---------------------------------	-------------------------	-------------------------------------	--------------------	---------	-------------------------

Полиоксиэтиленуретаны

HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H	ДО МЭК	ПУ-1Д ПУ-1М	— —	450 450	— 500	— —	115–120 114–116
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H	ДО ЦГ	ПУ-2Д ПУ-2ЦГ	1,150 1,180	500 500	— 400	— —	105–110 —
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> H	МЭК	ПУ-2М	1,310	500	—	—	102–105
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> H	ДО ЦГ	ПУ-3Д ПУ-3ЦГ	1,232 1,230	600 600	— —	800 750	100–105 —
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> H	МЭК	ПУ-3М	1,330	600	500	540	100–105
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> H	МЭК	ПУ-4М	1,350	760	750	700	67–72
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> H	ДО ЦГ МЭК	ПУ-5Д ПУ-5ЦГ ПУ-5М	— 1,260 1,360	1350 1350 1350	— — 1000	— 1120 900	— — —
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>35</sub> H	ДО ЦГ МЭК	ПУ-6Д ПУ-6ЦГ ПУ-6М	1,249 1,270 1,380	1850 1850 1850	— — 1100	1300 1300 1000	— — —
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>60</sub> H	ДО ЦГ МЭК	ПУ-7Д ПУ-7ЦГ ПУ-7М	1,294 — 1,420	2950 2950 2950	— — —	3220 — 2600	-29–26 <sup>к</sup> — —

ПУ, синтезированные на сложных олигоэфирах

HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> $\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n\text{H}$	ДО	ПУ-8Д	1,240	1850	—	1700	-15–20
HOCH <sub>2</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> — $\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n\text{H}$	ЦГ	ПУ-8ЦГ	1,240	1850	—	—	—
ДО	ПУ-9Д	—	1850	—	—	—	—

Линейные ПУ

HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H	ДО	ПУ-1'	—	69900	—	—	17–20
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H	ДО	ПУ-2'	—	1230	—	—	—
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>35</sub> H	ДО	ПУ-6'	—	5000	—	—	—

\* Все исследованные ПУ являются аморфными; образцы, отмеченные буквой «к», — кристаллическими.

После проведения отверждения в зависимости от качества используемого в синтезе растворителя в пленках оставалось от 0,2 до 1% растворителя. Последний удаляли сушкой образцов до постоянного веса в течение 2–7 суток в вакууме при 60°, а затем в высоковакуумной установке.

Для всех образцов ПУ термомеханическим методом были определены температуры стеклования  $T_c$ , плотность и рентгенографическим методом оценено их фазовое состояние.

Сорбционные измерения проводили при 25°, используя метод весов Мак-Бена. Сорбатом служил пар ДО. Подробно все методики синтеза и исследования изложены в [5].

Из табл. 1 видно, что мы располагали образцами разной степени сшивания и различной химической природы, находящимися в различных фазовых и физических состояниях. Все слабо спищие образцы при температуре опытов по сорбции находились выше  $T_c$ , сильно спищие образцы представляли собой стеклообразные полимеры. Как видно из рис. 1, с уменьшением степени сшивания, т. е. с увеличением  $M_c$ , наблюдается линейное изменение  $T_c$  до значений  $T_c = -26 - -30^\circ$ ;  $T_c$  не изменяется с дальнейшим увеличением  $M_c$ , что согласуется с данными работы [6].

На рис. 2 приведены изотермы сорбции паров ДО на линейных и сетчатых ПУ. Специальными проведенными опытами было показано, что изотермы сорбции и десорбции совпадают. Из рис. 2, а следует, что сорбционная способность линейных ПУ не зависит от их молекулярной массы, т. е. от концентрации уретановых групп. Это означает, что различие в сорбционной способности сетчатых ПУ может быть связано только со степенью сшивания, что важно для понимания данных, представленных на рис. 2, б. Совершенно аналогичный характер расположения изотерм сорбции мы наблюдали для сеток, полученных в среде ЦГ и ДО. Следовательно, независимо от среды, в которой проводится синтез, наблюдается единая закономерность.

Так, для всех эластомерных пространственных ПУ ( $T > T_c$ ) изотермы сорбции имеют вид кривых, вогнутых книзу во всей области относительных давлений пара  $p_1/p_1^0$ . Такой вид изотерм наблюдается и для линейных полимеров, находящихся при температурах опыта в высокоэластическом состоянии [7]. В начальной, довольно широкой области значений  $p_1/p_1^0$  сорбционная способность ПУ не зависит от степени сшивания, и только при  $p_1/p_1^0 > 0,6$  изотермы расходятся. Сорбционная способность эластомерных ПУ не зависит от химической природы отрезка цепи между узлами сетки и от фазового состояния полимера. Так, для ПУ, синтезированных на основе сложных олигоэфиров различной химической природы, наблюдается единая изотерма сорбции (кривая 2, рис. 2, а), которая совпадает с изотермами сорбции ДО на образцах, синтезированных на основе простых олигоэфиров, независимо от того, имеют ли ПУ кристаллическую или аморфную структуру.

Стеклообразные ( $T < T_c$ ) сетчатые ПУ при малых значениях  $p_1/p_1^0$  практически не сорбируют пары низкомолекулярных жидкостей, т. е. количество сорбированного вещества настолько мало, что оно лежит за пределами чувствительности сорбционного метода. Подъем изотерм начинается примерно с  $p_1/p_1^0 \approx 0,6$ . Изотермы по своему виду отличаются от S-образных изотерм, наблюдающихся для рыхлоупакованных или пористых стеклообразных полимеров [7], и характеризуют стеклообразные сетчатые ПУ

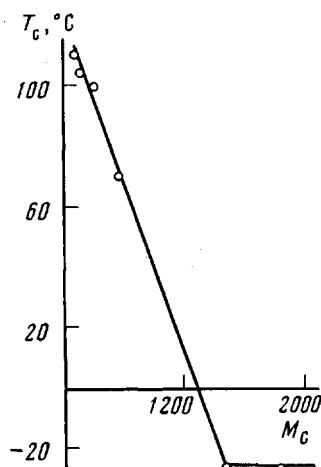


Рис. 1. Зависимость  $T_c$  от степени сшивания поликсигидроуретанов

как плотноупакованные системы. Такого вида изотермы наблюдали Каргин и Гатовская [8] для других плотноупакованных стекол и Френкель и Калюжная для ряда стеклообразных сополимеров [9].

Высокая плотность упаковки макромолекул обеспечивается их высокой равновесной гибкостью и сильным межцепочечным взаимодействием. Уретано-

O

||

ые группы  $-\text{NH}-\text{C}-\text{O}-$  содержат протонодорные NH и протоноакцепторные группировки, поэтому они способны к образованию одновременно многих водородных связей, что обеспечивает плотную упаковку. Одновре-

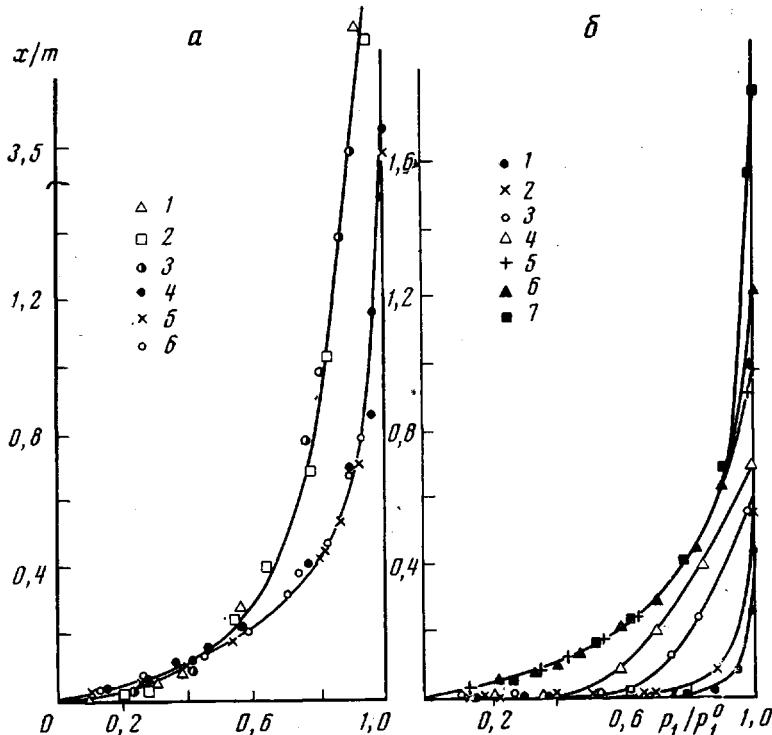


Рис. 2. Изотермы сорбции паров ДО линейными и сетчатыми ПУ:

a — PU-1' (1); PU-2' (2); PU-6' (3); PU-8Д (4); PU-9Д (5) и PU-6Д (6);  
b — PU-1М (1); PU-2М (2); PU-3М (3); PU-4М (4); PU-5М (5); PU-6М (6)  
и PU-7М (7)

менно с этим, благодаря наличию в скелете цепи связей  $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$  и особенно  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , обладающих низкими потенциальными барьерами вращения [10], цепи ПУ должны быть очень гибкими.

Для оценки гибкости цепи мы воспользовались методом, предложенным в работе [11], и рассчитали значения кажущихся молекулярных масс  $M_2^*$  на основании изотерм сорбции по уравнению

$$M_2^* = \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{p_1/p_1^0 \cdot M_1}{1 - p_1/p_1^0}, \quad (1)$$

где  $M_1$  — молекулярная масса растворителя,  $\omega_2$  и  $\omega_1$  — весовые доли полимера и растворителя в растворе соответственно. Для всех эластомерных сеток зависимость  $M_2^*$  от весовой доли полимера в растворе выражалась прямой линией, экстраполяцией которой к  $\omega_2=1$  получали значение молекулярной массы термодинамического сегмента ПУ. Для всех изученных ПУ он оказался равным 600, т. е. меньше, чем для полизобутилена [11] и других гибкоцепных полимеров. Это свидетельствует о большой равновесной гибкости отрезков цепи в полиуретановых сетках, которая

реализуется только при  $M_c > M_t$ . Если  $M_c < M_t$ , то гибкость цепи реализоваться не может. Поэтому сильно сжатые сетки являются жесткими. По мере увеличения степени сшивания вследствие уменьшения гибкости цепи образование плотной упаковки затрудняется. Об этом свидетельствуют данные по плотности упаковки ПУ, синтезированных в среде одного и того же растворителя. Из табл. 1 видно, что плотность образцов с увеличением степени сшивания закономерно уменьшается. Тем не менее сильные межцепные взаимодействия способствуют образованию достаточно плотной упаковки. Высокая плотность упаковки и невозможность реализации гибкости цепи являются причиной высоких значений  $T_c$  жестких сеток. Образцы ПУ, синтезированные в среде наиболее плохого растворителя (МЭК), обладают более высокой плотностью. Это вполне закономерное явление, обвязанное тому, что в плохом в термодинамическом смысле растворителе уже в процессе синтеза оказываются более выгодными контакты полимер — полимер, чем контакты полимер — растворитель. В результате происходит как бы микровысаживание полимера, которое наблюдается, например, при синтезе сополимеров стирола с дивинилбензолом в среде плохих растворителей [12, 13]. Различие в плотности образцов сказывается на равновесной степени их набухания, которая уменьшается при переходе от образцов, синтезированных в ДО, к образцам, синтезированным в ЦГ и МЭК (рис. 3).

Однако в широкой области относительных давлений пара различие в плотности упаковки практически не влияет на сорбционную способность эластомерных ПУ (рис. 3, а). Стеклообразные сетки сорбируют тем больше, чем меньше их плотность.

Поскольку все образцы ПУ имели близкую химическую природу и отличались значениями  $T_c$ , то представленные данные позволяют сделать некоторые обобщения в отношении механизма сорбции паров полимерами выше и ниже  $T_c$ .

Так, при наличии плотной упаковки макромолекул, обеспеченной высокой гибкостью цепи и сильным межцепным взаимодействием, процессы физической адсорбции, характерные для рыхлоупакованных стекол [7, 8], невозможны. Поэтому процесс взаимодействия паров с плотноупакованными полимерами (эластическими или стеклообразными, линейными или сетчатыми) следует рассматривать как их истинное растворение в «матрице» полимера. Однако механизм этого растворения выше и ниже  $T_c$  различен.

Механизм растворения паров (и, очевидно, газов) в эластомерных полимерах флюктуационный, т. е. процесс состоит в перестановке местами молекул сорбата и звеньев или сегментов цепи полимера. Эти перестановки вследствие большой гибкости цепи возможны с самых первых порций поглощенного пара или газа, т. е. с самых малых значений  $p_1$ . Поскольку с молекулами пара обмениваются местами очень короткие отрезки цепи, то естественно, что сорбционная способность не зависит от степени сшивания, она начинает сказываться только тогда, когда структура полимера достаточно разрыхлена и когда должны уже отрываться друг от друга участки структуры, соизмеримые с величиной  $M_c$ ; при этом изотермы расходятся, и сорбционная способность тем выше, чем больше  $M_c$ .

Таким образом, при растворении пара (или газа) в эластомерах определяющим является гибкость цепи полимера. При одинаковой гибкости цепи и одном и том же сорбате даже при различном химическом строении полимера наблюдается единая изотерма сорбции, что следует из рис. 2 и работы [14] на примере сорбции пара *n*-гексана на различных каучуках. Именно поэтому сорбционная способность эластомерных сеток различной плотности также не отличается (рис. 3, а).

Иной механизм растворения паров (и, очевидно, газов) в стеклообразных плотноупакованных полимерах. Молекулы пара не могут обмениваться местами со звеньями цепи, так как сегментальное движение в стеклообраз-

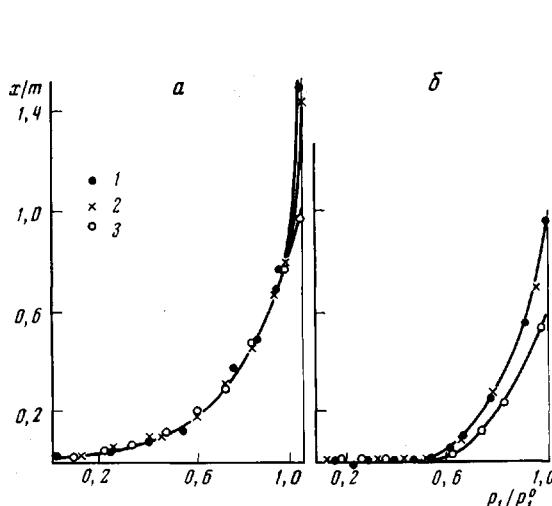


Рис. 3

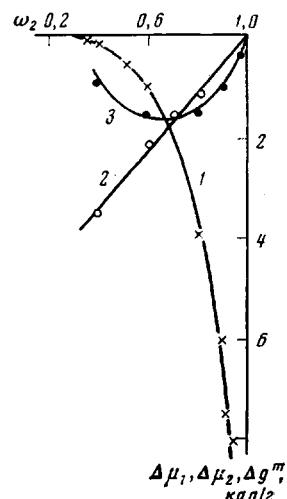


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы сорбции паров ДО эластомерными (а) и стеклообразными сетчатыми ПУ (б) с  $M_c^{\text{задан}}=1850$  (а) и 500 (б), синтезированными в ДО (1), ЦГ (2) и МЭК (3)

Рис. 4. Концентрационная зависимость  $\Delta\mu_1$  (1),  $\Delta\mu_2$  (2) и  $\Delta g^m$  (3) в системе спицкий полимер – растворитель

ных полимерах практически не реализуется [15]. Молекулы пара проникают в те незначительные по размерам пустоты, которые имеются в полимере. Этот процесс облегчается подвижностью отдельных группировок, которая реализуется вплоть до очень низких температур [16]. Следовательно, при растворении пара (или газа) в стеклообразном полимере все определяется плотностью его упаковки, а при одинаковом химическом строении цепей – значением плотности: чем больше плотность, тем меньше сорбционная способность (рис. 3, б).

Плотность упаковки пространственно-сшитых ПУ, закладывающаяся в процессе их синтеза, сказывается и на других их свойствах. Так, плотность сетчатых ПУ, синтезированных в плохом растворителе, больше, чем образцов, синтезированных в хорошем растворителе. Их прочность с изменением степени сшивания, так же как и других полимеров, изменяется экстремально, но она всегда тем больше, чем хуже в термодинамическом смысле растворитель, в среде которого был проведен синтез [17]. Здесь имеется полная аналогия с тем, что наблюдалось ранее для ацетатцеллюзных пленок, сформированных в различных по качеству растворителях [18]. Это закономерно, так как ухудшение качества растворителя способствует образованию контактов полимер – полимер, увеличению плотности упаковки, что, в свою очередь, приводит к уменьшению структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  в уравнении Журкова и к возрастанию разрывного напряжения [19].

**Свободная энергия набухания.** На основании изотерм сорбции были рассчитаны средние свободные энергии смешения (набухания) для всех изученных систем. Для этого по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{1}{M_1} RT \ln p_1/p_1^0 \quad (2)$$

рассчитывали разности химического потенциала растворителя (ДО), по уравнению Гиббса – Дюгема разности химического потенциала полимера  $\Delta\mu_2$  и по уравнению

$$\Delta g^m = \omega_1 \cdot \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \quad (3)$$

средние свободные энергии смешения  $\Delta g^m$ .

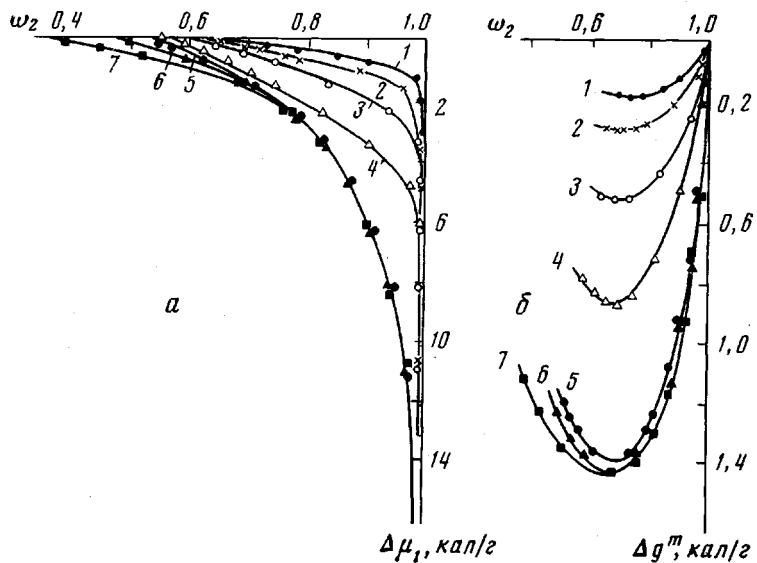


Рис. 5. Концентрационная зависимость  $\Delta\mu_1$  (а) и  $\Delta g^m$  (б) в системе спи-  
тый ПУ – ДО

1 — ПУ-1М; 2 — ПУ-2М; 3 — ПУ-3М; 4 — ПУ-4М; 5 — ПУ-5М;  
6 — ПУ-6М  
и 7 — ПУ-7М

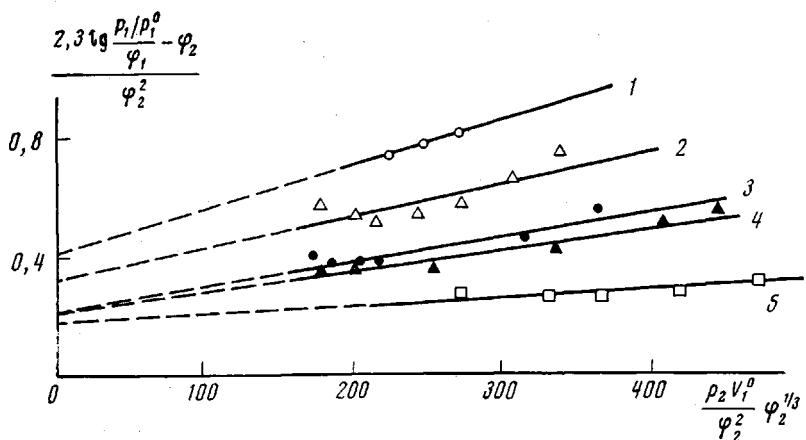


Рис. 6. Зависимость  $\frac{2,3 \lg \frac{p_1/p_1^0}{\varphi_1} - \varphi_2}{\varphi_2^2}$  от  $A \frac{\rho_2 V_1^0}{\varphi_2^2} \varphi_2^{1/3}$  для расчета  $\chi_1$  и

$M_{c^n}$  по уравнению Джеймса – Гута

1 — ПУ-3М; 2 — ПУ-4М; 3 — ПУ-5М; 4 — ПУ-6М; 5 — ПУ-7М

Расчет всех параметров проводили так, как это описано в [20]. Все рассчитанные величины относили к 1 г компонента или к 1 г набухшего полимера.

Типичная концентрационная зависимость этих величин приведена на рис. 4. В согласии с общими законами термодинамики и работой [21] величина  $\Delta\mu_1$  изменяется от нуля при равновесной степени набухания до  $-\infty$ . Средняя свободная энергия смешения  $\Delta g^m$  с концентрацией изменяется по кривой с минимумом, что свидетельствует о термодинамической устойчивости образовавшихся студней или гелей. Все кривые обрываются при равновесной степени набухания.

С увеличением степени сшивания величины  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta g^m$  становятся менее отрицательными (рис. 5), т. е. сродство растворителя к полимеру уменьшается.

**Расчет параметра взаимодействия.** На основании изотерм сорбции для ряда систем были рассчитаны параметры  $\chi_1$  и  $M_c^n$ . Расчет производили по уравнениям: Флори — Ренера [22]

$$\frac{2,3 \lg \frac{p_1/p_1^0}{\varphi_1} - \varphi_2}{\varphi_2^2} = \chi_1 + \frac{\rho_2 \bar{V}_1^0}{M_c^n \varphi_2^2} (A \varphi_2^{1/3} - \varphi_2/2) \quad (4)$$

Джеймса — Гута [23]

$$\frac{2,3 \lg \frac{p_1/p_1^0}{\varphi_1} - \varphi_2}{\varphi_2^2} = \chi_1 + \frac{\rho_2 \bar{V}_1^0}{M_c^n \varphi_2^2} \cdot A \varphi_2^{1/3} \quad (5)$$

Германса [24]

$$\frac{2,3 \lg \frac{p_1/p_1^0}{\varphi_1} - \varphi_2}{\varphi_2^2} = \chi_1 + \frac{\rho_2 \bar{V}_1^0}{M_c^n \varphi_2^2} (A \varphi_2^{1/3} - \varphi_2) \quad (6)$$

В уравнения подставляли значения измеренных относительных давлений пара над набухшими студнями с объемной долей полимера  $\varphi_2$  и значения плотности  $\rho_2$  полимера из табл. 1. При расчете по уравнениям (4) и (5) задавались значениями  $A=1$ , что соответствует образованию сетки в расплаве, и  $A=\varphi_2^{0.3}$ , что соответствует образованию сетки в растворе. По уравнению (6) расчет производили только для  $A=1$ . Результаты расчета были обработаны по методу наименьших квадратов и представлены в виде зависимости левой части уравнений от второго члена правой (без  $1/M_c$ ). Эта зависимость должна выражаться прямой линией, однако для сильно сшитых жестких сеток нам не удалось получить прямолинейную зависимость. Для всех эластомерных полиуретановых сеток при использовании всех уравнений была получена прямолинейная зависимость этих величин, типичный вид которой представлен на рис. 6. Экстраполяцией прямых на ось ординат получали значения  $\chi_1$ , и из тангенса наклона прямых рассчитывали  $M_c^n$ .

Таблица 2

$M_c^n$ , рассчитанные по разным уравнениям для ряда сетчатых ПУ

ПУ	$M_c^n$ задан	$M_c^n$ мод	$M_c^n$			
			без учета присутствия в реакции растворителя			с учетом присутствия в реакции растворителя
			по Флори — Ренеру	по Джеймсу — Гуту	по Германсу	по Флори
ПУ-ЗД	600	—	800	1080	660	640
ПУ-6Д	1850	—	1300	1960	1180	850
ПУ-7Д	2950	—	3220	4000	2560	1780
ПУ-3ЦГ	600	—	750	850	600	500
ПУ-5ЦГ	1350	—	1120	1500	700	650
ПУ-6ЦГ	1850	—	1300	1780	1120	790
ПУ-3М	600	500	540	670	390	300
ПУ-4М	760	750	700	900	500	380
ПУ-5М	1350	1000	900	1160	670	500
ПУ-6М	1850	1100	1000	1330	770	600
ПУ-7М	2950	—	2600	3240	2000	1430
						2050

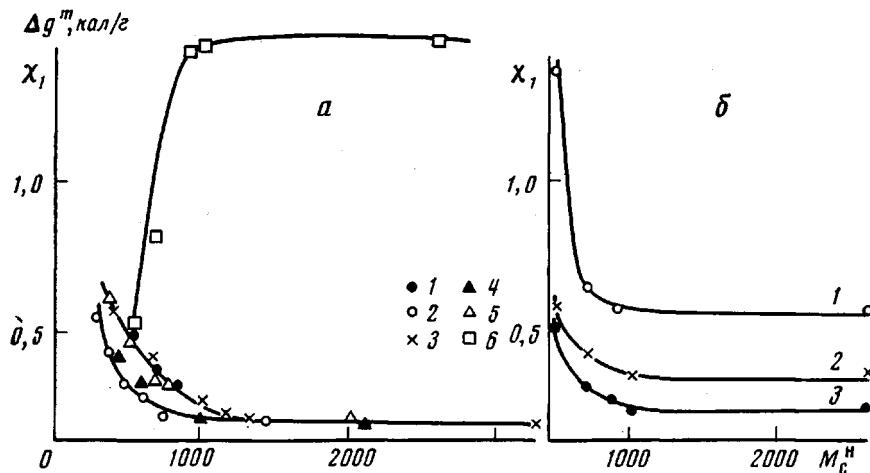


Рис. 7. Зависимость свободной энергии Гиббса  $\Delta g^m$  (а, кривая б) и параметра  $\chi_1$ , рассчитанного по разным уравнениям, от степени сшивания:

а — уравнения 4 (1, 2), 5 (3, 4) при  $A=1$  (1, 3) и  $A=\varphi_2^{0.2/3}$  (2, 4) и 6 (5); б — уравнение Флори — Ренера для равновесной степени набухания в жидкости [22]: ПУ — МЭК (1), ПУ — ЦГ (2), ПУ — ДО (3)

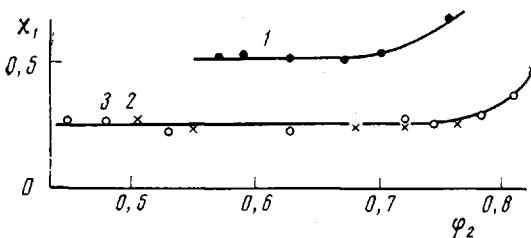


Рис. 8. Концентрационная зависимость параметра  $\chi_1$  для ПУ-4М (1), ПУ-6М (2), ПУ-7М (3) в ДО

Из табл. 2 следует, что рассчитанные по разным уравнениям значения  $M_c^n$  в большинстве случаев меньше  $M_c^{\text{задан}}$  и отличаются друг от друга. Такие расхождения, несомненно, являются результатом не только несовершенства теории, но и несовершенства сеток. Совершенно очевидно, что образующаяся пространственная сетка ПУ не является идеальной, в предположении о которой были рассчитаны значения  $M_c^{\text{задан}}$ , поскольку в ней наряду с химическими существуют так называемые физические узлы, приводящие к увеличению эффективной плотности сшивки [3]. Поэтому трудно отдать предпочтение каким-то определенным значениям  $M_c$ , и поскольку значения их, рассчитанные по уравнению Флори — Ренера, находятся ближе к  $M_c^{\text{задан}}$  и  $M_c^{\text{мод}}$ , то они и приведены в табл. 1.

Значения  $\chi_1$  также являются разными при расчете по различным уравнениям, но, как видно из рис. 7, а, они мало отличаются друг от друга. Это не имеет принципиального значения, так как график зависимости всех рассчитанных значений  $\chi_1$  от всех значений  $M_c$  имеет одинаковый характер и из него следует важный вывод, что в области малых степеней сшивания (больших значений  $M_c$ ) параметры  $\Delta g^m$  и  $\chi_1$  от степени сшивания не зависят, т. е. термодинамическое сродство к растворителю неизменно. Начиная с  $M_c \approx 1200$ , по мере уменьшения  $M_c$ , т. е. повышения степени сшивания,  $\chi_1$  возрастает, а величина  $\Delta g^m$  становится менее отрицательной; следовательно, термодинамическое сродство растворителя к полимеру уменьшается с ростом степени сшивания. Эти результаты подтверждают теоретические предсказания Душека [25].

Точно такая же зависимость  $\chi_1$  от  $M_c$  получается, если для расчета  $\chi_1$  в уравнение Флори – Ренера подставить равновесную степень набухания и значение  $M_c^{\text{mod}}$ . Результаты таких расчетов представлены на рис. 7, б для ПУ различной степени сшивания, набухающих в трех жидкостях. Во всех случаях  $\chi_1$  уменьшается с увеличением  $M_c$  и затем остается неизменным. При этом при переходе от ДО к ЦГ и МЭК качество растворителя ухудшается.

Рассчитанные по этому уравнению значения  $\chi_1$  не зависят от объемной доли полимера в набухшем геле (рис. 8), т. е. от концентрации, в области  $\varphi_2 < 0,7$ . Следовательно, параметр  $\chi_1$  является характеристикой данной системы полимер – растворитель.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
21 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Сметанкина, С. И. Омельченко, А. В. Ангелова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 1, 35.
2. Н. П. Апухтина, Е. Г. Эренбург, Л. Я. Рапопорт, Высокомолек. соед., 8, 1057, 1966.
3. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 131.
4. H. C. Beachell, C. P. Ngoc Son, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2217, 1963.
5. А. А. Тагер, Л. Д. Дульцева, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 13, стр. 119, 1974, вып. 14, стр. 77.
6. Г. М. Палюткин, Диссертация, 1975.
7. А. А. Тагер, М. В. Цилиноткина, Д. А. Решетко, Высокомолек. соед., A17, 2566, 1975.
8. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Ж. физ. химии, 30, 2051, 1956.
9. Л. М. Калюжная, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A16, 2036, 1974.
10. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, «Химия», 1967.
11. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
12. K. Dušek, J. Polymer Sci., C16, 1289, 1967.
13. K. Dušek, J. Seidl, J. Malinsky, Collect. Czechosl. Chem. Com., 32, 2776, 1967.
14. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Ж. физ. химии, 30, 1852, 1956.
15. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 895, 1961.
16. Т. И. Борисова, В. И. Чирков, Высокомолек. соед., A16, 2222, 1974.
17. А. А. Тагер, Л. Д. Дульцева, В кн. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), «Наукова думка», 1970, вып. 7, стр. 25.
18. М. Курбаналиев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Механика полимеров, 1968, 358.
19. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
20. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., A17, 2766, 1975.
21. G. Rehage, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 194, 16, 1964.
22. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 512, 521, 1943; P. J. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1950; T. K. Kwei, J. Polymer Sci., A1, 2977, 1963.
23. H. M. James, E. Guth, J. Chem. Phys., 11, 455, 1943; 21, 1039, 1953.
24. J. J. Hermans, J. Polymer Sci., 59, 191, 1962.
25. K. Dušek, International Symposium of Macromolecules, Helsinki, v. 4, 1972, 63.