

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XX

1978

№ 1

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТА

*Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Храмова Т. С.,
Сергеева Л. М.*

Получены взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) на основе полиуретана и полиуретанакрилата. Методами ИК-спектроскопии, ЯМР исследован характер взаимодействия между компонентами ВПС, изучена молекулярная подвижность в широком температурном интервале и рассчитаны энергии активации температурных переходов, наблюдающихся в этой системе. Изучена сорбция паров диоксана образцами ВПС. Впервые рассчитана свободная энергия смешения сеток в ВПС, а также свободная энергия набухания, парциальные удельные энталпии и энтропии ВПС. Показано, что несмотря на отсутствие термодинамической совместимости между компонентами ВПС, а также на отсутствие химического взаимодействия между ними, в ВПС образуется рыхлая переходная область между двумя фазами составляющих компонентов, которая определяет комплекс свойств системы в целом.

Синтез взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) является перспективным способом получения композиционных полимерных материалов на основе полимеров пространственного строения. В последнее время получению и исследованию свойств ВПС уделяется большое внимание [1–3]. Ранее мы исследовали физико-химические свойства ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом и установили некоторые закономерности, связанные с образованием в системах такого рода переходной области, обладающей свойствами, отличными от свойств составляющих сеток.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и термодинамических свойств ВПС, полученных из полиуретана (ПУ) и полиуретанакрилата (ПУА).

Для получения ВПС синтезировали олигоуретанакрилат на основе метакрилового эфира этиленгликоля, толуилендиизоцианата и полиоксипропиленгликоля с $M=700$ по методу, описанному ранее [4]. При получении ПУ использовали аддукт триметилолпропана с толуилендиизоцианатом и полиоксипропиленгликоль с $M=2000$. ВПС готовили следующим образом. Олигоуретанакрилат, с введенным в него инициатором (ДАК), смешивали с исходными ПУ в общем растворителе – хлористом метилене. Из полученной смеси отливали на тефлоне пленки, которые затем выдерживали в вакууме при комнатной температуре для удаления растворителя. Полученные пленки отверждали в вакууме при 75° в течение 48 час.

Исследовали образцы ВПС с различным весовым соотношением составляющих – 0–100% ПУА.

Для изучения ВПС применяли методы ИК-спектроскопии, ЯМР и изучали сорбцию паров растворителей образцами ВПС. Спектры ЯМР широких линий снимали на спектрометре ЦЛА [5] * на рабочей частоте 20 Mc^{-1} в интервале температур 140 – 360°K . Точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$.

Расчет вторых моментов спектров ΔH_2^2 производили численным интегрированием. Энергии активации E_a процессов, происходящих в исследованных полимерах, рассчитывали по формуле Гутовского – Пейка [6]. ИК-спектры ВПС и индивидуальных

* Выражаем глубокую благодарность И. Я. Слониму за предоставление спектрометра ЯМР для проведения экспериментов.

сеток снимали на спектрометре UR-20 при комнатной температуре. Образцы для ИК-измерений получали в виде тонких (до 3 мкм) пленок с помощью микротома. Для сорбционных исследований использовали пленки ВПС толщиной 0,5 мкм.

Изменение веса образца в процессе сорбции определяли на весах Мак-Бена с молибденовыми спиральами чувствительностью 3–4 мг/мм. Температуру в сорбционной ячейке поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Сорбцию изучали при 300 и 313° К.

Исследование ВПС методом ЯМР широких линий и ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектров изученных образцов показал, что спектры ВПС представляют собой наложение ИК-спектров индивидуальных сеток ПУ и ПУА: в них присутствуют полосы, характерные для составляющих ВПС, а новых полос не наблюдается. Положение и ширина полос остались без изменения. Эти данные свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия в ВПС, несмотря на близкую химическую природу составляющих. Однако, несмотря на отсутствие химических взаимодействий, нельзя пренебрегать возникновением межмолекулярных связей разного рода в исследованной системе.

О характере взаимодействий между составляющими в ВПС можно судить по спектрам ЯМР. Спектры ЯМР исследованных ВПС двухкомпонентные, типичные для двухфазных систем. Известно, что при записи линий поглощения двухкомпонентных систем выполняется правило аддитивности [6]. Аддитивность должна выполняться и для вторых моментов линий поглощения [7]. Тогда ΔH_2^2 можно представить следующим образом:

$$(\Delta H_2^2)_{1,2} = \varphi_1 (\Delta H_2^2)_1 + \varphi_2 (\Delta H_2^2)_2 + (\Delta H_2^2)_{\text{вз}}, \quad (1)$$

где $(\Delta H_2^2)_{1,2}$, $(\Delta H_2^2)_1$ и $(\Delta H_2^2)_2$ – вторые моменты линий поглощения двухкомпонентной смеси, первой и второй компонент соответственно, $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ – член, учитывающий взаимодействие, φ_1 и φ_2 – доли первой и второй компонент в смеси. Величина $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ может принимать положительные или отрицательные значения при условии существования межмолекулярного взаимодействия между компонентами системы, несмотря на отсутствие химических превращений. При отсутствии взаимодействий в двухфазной системе $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}} = 0$.

На рис. 1 приведена зависимость $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ от состава ВПС. Видно, что для всех составов ВПС $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ отрицательна. Отрицательные величины $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ свидетельствуют о возрастании молекулярной подвижности в системе, обусловленной разрыхлением ВПС, вероятно, вследствие образования переходной области в системах такого рода.

Особенности молекулярного движения в ВПС изучали по температурным зависимостям ΔH_2^2 . На рис. 2 приведены температурные зависимости ΔH_2^2 для ПУ, ПУА и ВПС различного состава. Аналогичные зависимости наблюдались и для остальных ВПС. Уменьшение ΔH_2^2 с повышением температуры происходит ступенчато, причем каждое изменение ΔH_2^2 соответствует определенному изменению в характере молекулярного движения в полимерах. Для ПУ наблюдаются два перехода: низкотемпературный переход (140° К) (I), вызванный вращением метильных групп [8], и переход в области 200° К (II), обусловленный движением метиленовых и метиновых групп полиоксипропиленгликоля. Для ПУА наблюдаются три перехода: низкотемпературный (140° К) (I), переход в области 230° К (II), обусловленный движением метиленовых и метиновых групп, и переход выше 320° К (III), вызванный стеклованием метакриловой части ПУА [8].

Для всех ВПС наблюдаются также три перехода. Сохранение температурных переходов, присущих индивидуальным сеткам, свидетельствует

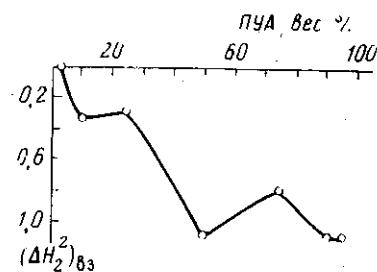


Рис. 1. Зависимость $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ от состава ВПС

о существовании в ВПС двух независимых фаз. Однако во всех изученных ВПС переход II, обусловленный движением метиленовых и метиновых групп, занимает большую температурную область, более размыт, чем в случае ПУ и ПУА (рис. 2). Это может служить косвенным свидетельством существования переходного слоя в изучаемой ВПС.

Мы рассчитали E_a переходов, наблюдаемых в ВПС и в индивидуальных сетках. Результаты расчетов для перехода II приведены на рис. 3. Анализ полученных данных показывает, что E_a переходов в ВПС при всех соотношениях компонентов меньше, чем энергия активации этих переходов в индивидуальных сетках. Вместе с тем, как видно из рис. 3, величина энергии активации изменяется немонотонно с составом: наи-

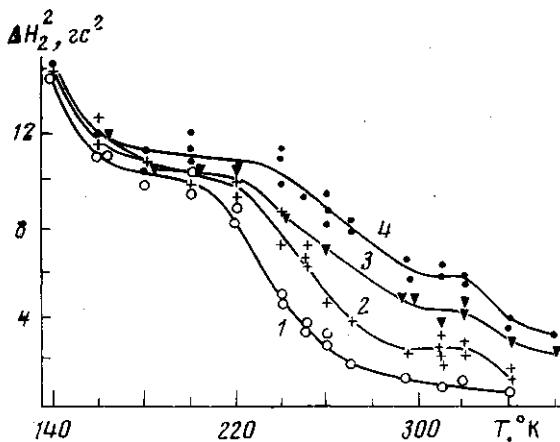


Рис. 2. Температурная зависимость ΔH_2^2 :
1 — ПУ; 4 — ПУА; 2, 3 — ВПС ПУ:ПУА при весовом
соотношении ПУ:ПУА = 0,50:0,50 (2) и 0,05:0,95 (3)

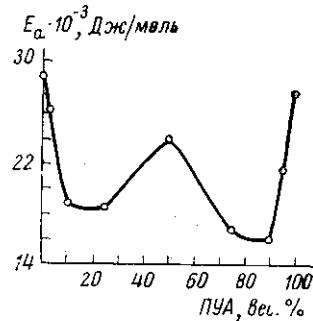


Рис. 3. Зависимость энергии
активации перехода II от
состава ВПС

меньшее ее значение наблюдается при малых содержаниях одного из компонентов в ВПС. Это может быть обусловлено возникновением переходной области с более рыхлой структурой, вследствие избыточной ассоциации компонентов, что мы наблюдали для ВПС другой природы [9]. С увеличением доли второй сетки возрастает доля переходной области, а следовательно, и молекулярная подвижность системы в целом. В области средних составов ВПС наблюдается некоторое возрастание E_a , но величина ее все же остается меньшей, чем E_a переходов индивидуальных компонентов. Относительное увеличение E_a в этой области можно объяснить следующим образом. При формировании ВПС, в которых одна из составляющих сеток присутствует в меньших количествах, сетка, доля которой больше, образует сплошную матрицу. Вторая сетка как бы диспергирована в матрице первой, т. е. образует небольшие по размеру фазовые включения в первую. Вследствие этого доля граничной контактной поверхности между двумя фазами, а следовательно, и доля переходной области очень велики и возрастают с увеличением доли второго компонента. При средних концентрациях ни одна из составляющих сеток не имеет преимущества в образовании сплошной матрицы, и поэтому структура ВПС представляет собой крупные фазовые образования каждого из компонентов. Вследствие этого граничная контактная поверхность между фазами уменьшается и, следовательно, уменьшается и доля переходной области. E_a переходов в ВПС закономерно возрастает. Все это подтверждается исследованиями морфологии и сорбции паров диоксана, проведеннымными для данной ВПС в широком диапазоне составов.

Термодинамика сорбции диоксана взаимопроникающими полимерными сетками. Анализ изотерм сорбции паров диоксана образцами ВПС и со-

ставляющими компонентами при 300° К (рис. 4) показал, что изотермы ВПС лежат выше кривых сорбции индивидуальными сетками.

Рис. 5 представляет изменение величины сорбции диоксана образцами ВПС в зависимости от состава смеси. Кривые получены сечением изотерм сорбции при относительных давлениях паров растворителя $p/p_0 = 0,75$ (кривая 1) и 0,60 (кривая 2). Как видно, величина сорбции образцами ВПС выше таковой индивидуальными компонентами практически во всем диапазоне составов. Исключение составляют ВПС с небольшой долей ПУ (кривая 2). Однако рост сорбции происходит немонотонно с составом. В области средних концентраций (40–60% ПУА в ВПС) величина сорбции заметно уменьшается. Аналогичная картина наблюдается для величины

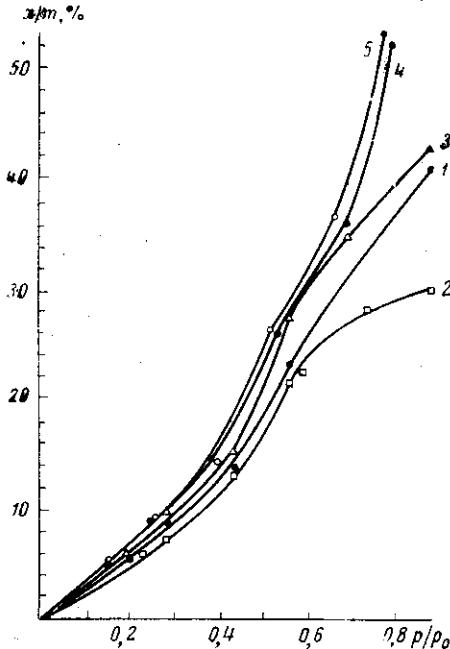


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы сорбции диоксана при 300° К:

1 — ПУ; 2 — ПУА; 3—5 — ВПС при весовом соотношении ПУ:ПУА = 0,98:0,02 (3); 0,92:0,08 (4) и 0,80:0,20 (5)

Рис. 5. Изменение сорбции диоксана при 300° К в зависимости от состава ВПС при $p/p_0 = 0,75$ (1) и 0,60 (2)

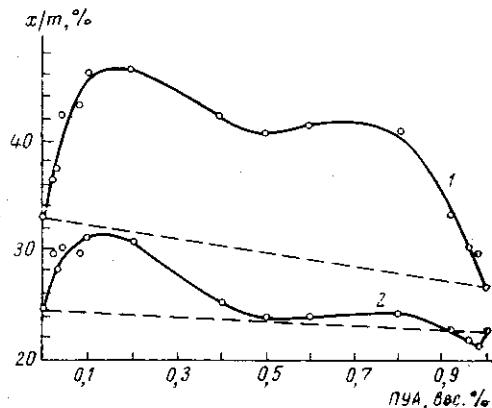


Рис. 5

сорбции при 313° К. Увеличение сорбции в ВПС по сравнению с индивидуальными сетками в первую очередь можно объяснить образованием в таких системах рыхлой переходной области, что мы отметили выше. Наряду с рыхлостью структуры на сорбцию паров может оказывать влияние также дефектность ВПС по сравнению с индивидуальными сетками. Скорость отверждения сеток, составляющих ВПС, различна. Если олигоуретанакрилат отверждается полностью в течение 5 час., то образование сетки ПУ происходит за 48 час. Следовательно, полиуретановая сетка формируется уже в присутствии отвердившейся сетки ПУА. Иными словами, полиуретановая сетка формируется в присутствии твердой поверхности и по причинам, рассмотренным нами ранее [10], возможно появление в такой сетке дефектов за счет уменьшения количества химических узлов и появления «свободных» концов. На основании полученных изотерм сорбции мы провели термодинамические расчеты. Рассчитана свободная энергия набухания, парциальные удельные энталпии и энтропия, а также впервые рассчитана свободная энергия смешения сеток в ВПС.

Для расчета свободной энергии набухания из данных по относительному давлению пара растворителя по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{1}{M} RT \ln p/p_0 \quad (2)$$

рассчитывали изменение парциальной свободной энергии растворителя $\Delta\mu_1$ (M – молекулярная масса растворителя). Изменение парциальной свободной энергии ВПС рассчитывали по уравнению Гиббса – Дюгема, записанному для удельных величин

$$W_1 \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial W_1} + W_2 \frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial W_2} = 0, \quad (3)$$

где W_1 и W_2 – весовые доли растворителя и полимерного компонента соответственно.

Явный вид зависимости $\Delta\mu_2$ от $\Delta\mu_1$ дается соотношением

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{W_1}{W_2} d(\Delta\mu_1) \quad (4)$$

Поскольку точное решение уравнения (4) невозможно, мы находим приближенное значение по формуле Симпсона [11] интеграла

$$\Delta\mu_2' = - \int_{\Delta\mu_1'}^{\Delta\mu_1} \frac{W_1}{W_2} d(\Delta\mu_1), \quad (5)$$

где $\Delta\mu_1'$ – наименьшее рассчитанное значение парциальной свободной энергии, отвечающее минимальной величине сорбции, измеренной экспериментально. Затем графически отыскивали поправку A на неучтеннюю площадь [12]

$$\Delta\mu_2 = \Delta\mu_2' + A \quad (6)$$

Свободную энергию смешения для растворов рассчитывали по уравнению

$$\Delta g^m = W_1 \Delta\mu_1 + W_2 \Delta\mu_2 \quad (7)$$

Рассчитанные значения приведены в таблице.

На рис. 6, а представлены типичные концентрационные зависимости свободной энергии смешения ВПС с растворителем. Как видно, зависимости имеют вид, характерный для ограниченно набухающих систем. Для всех образцов они выпуклы книзу, что может свидетельствовать о термодинамической устойчивости систем ВПС – растворитель [14].

Как следует из работы [15], термодинамическая устойчивость системы полимер – растворитель определяется отрицательной величиной Δg^m и, чем ниже лежит кривая $\Delta g^m = f(W_2)$, тем устойчивее система.

На рис. 6, б представлены величины Δg^m , минимальные для каждого образца, в зависимости от состава ВПС. Из рисунка следует, что введение второй сетки увеличивает термодинамическую устойчивость системы ВПС – растворитель, т. е. смесь полимеров обладает большим сродством к растворителю, нежели каждый из компонентов в отдельности. В области средних составов термодинамическая устойчивость систем ВПС – растворитель несколько уменьшается, что качественно можно объяснить вероятностью некоторого увеличения взаимодействия полимер – полимер в ВПС и, следовательно, уменьшения взаимодействия ВПС – растворитель.

Зная $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ при двух температурах, можно найти изменение парциальной удельной энталпии и энтропии ВПС. Изменение парциальной удельной энталпии рассчитывали по формуле [16]

$$\Delta H_2 = \frac{T_1 \Delta\mu_2(T_2) - T_2 \Delta\mu_1(T_1)}{T_1 - T_2} \quad (8)$$

а изменение парциальной удельной энтропии, используя выражение

$$T \Delta S_2 = \Delta H_2 - \Delta\mu_2 \quad (9)$$

Изменение термодинамической функции при сорбции диоксана образцами ВПС на основе полиуретана и полиуретанакрилата

| Полимер | W_2 | $\Delta\mu_2 \cdot 10^{-3}$ | $\Delta g^m \cdot 10^{-3}$ | $\Delta H_2 \cdot 10^{-3}$ | $T\Delta S_2 \cdot 10^{-3}$ |
|-------------------------|--------|--|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | | $\text{Дж} / ^\circ\text{К} \cdot \text{кг}$ | | | |
| ПУ | 0,9742 | -0,7954 | -2,4584 | 10,4976 | 11,2524 |
| | 0,9465 | -1,5484 | -3,9062 | 18,3306 | 19,8789 |
| | 0,9175 | -2,3161 | -4,9404 | 26,7607 | 29,0769 |
| | 0,8908 | -3,1153 | -5,6111 | 36,1492 | 39,2646 |
| | 0,8521 | -3,9653 | -6,2848 | 45,3468 | 49,3121 |
| | 0,8040 | -4,9793 | -6,8408 | 57,1531 | 62,1325 |
| | 0,7682 | -6,1118 | -7,0388 | 71,2229 | 77,3348 |
| ПУА | 0,9776 | -0,6698 | -2,1101 | 14,1974 | 14,8673 |
| | 0,9534 | -1,3071 | -3,3674 | 22,2536 | 26,3463 |
| | 0,9260 | -1,9954 | -4,3731 | 30,3429 | 32,3384 |
| | 0,9003 | -2,7277 | -5,0450 | 32,7361 | 35,4638 |
| | 0,8602 | -3,5190 | -5,7735 | 38,7073 | 42,2263 |
| | 0,8166 | -4,4380 | -6,2789 | 48,2444 | 52,6825 |
| | 0,7989 | -5,4080 | -6,3534 | 58,7797 | 64,1878 |
| ВПС из 8% ПУА и 92% ПУ | 0,9674 | -0,9510 | -3,0186 | 10,5829 | 11,5040 |
| | 0,9368 | -1,8392 | -4,5843 | 21,6654 | 23,5046 |
| | 0,9047 | -2,7745 | -5,7347 | 32,4945 | 35,2691 |
| | 0,8696 | -3,7446 | -6,6110 | 43,5226 | 47,2672 |
| | 0,8106 | -4,8445 | -7,6119 | 56,5933 | 61,4379 |
| | 0,7664 | -6,1227 | -8,0742 | 73,1660 | 79,2887 |
| | 0,7224 | -7,5356 | -8,2773 | 93,1563 | 100,7281 |
| ВПС из 40% ПУА и 60% ПУ | 0,9655 | -1,0048 | -3,2217 | 22,2607 | 23,2656 |
| | 0,9333 | -1,9686 | -4,8801 | 39,4082 | 41,3768 |
| | 0,9005 | -2,9153 | -6,0181 | 54,9894 | 57,9017 |
| | 0,8662 | -3,9150 | -6,8659 | 70,3013 | 74,2164 |
| | 0,8334 | -4,9496 | -7,3984 | 84,3409 | 89,2906 |
| | 0,8003 | -6,0608 | -7,7418 | 96,6016 | 102,6624 |
| | 0,7433 | -7,2084 | -7,9532 | 108,1839 | 115,3923 |
| ВПС из 50% ПУА и 50% ПУ | 0,9713 | -0,7954 | -2,6456 | 18,1766 | 18,9821 |
| | 0,9399 | -1,6420 | -4,2851 | 34,1831 | 35,8251 |
| | 0,9054 | -2,5263 | -5,5156 | 50,2168 | 52,7434 |
| | 0,8722 | -3,4750 | -6,3501 | 66,4700 | 69,9450 |
| | 0,8374 | -4,4317 | -6,9057 | 80,3543 | 84,7860 |
| | 0,8135 | -5,4273 | -7,1150 | 91,5046 | 96,9319 |
| | 0,7498 | -6,4916 | -7,3968 | 102,1725 | 108,6642 |
| ВПС из 80% ПУА и 20% ПУ | 0,9622 | -1,1723 | -3,5952 | 25,8099 | 26,9822 |
| | 0,9317 | -2,1687 | -5,1363 | 45,5406 | 47,7094 |
| | 0,9031 | -3,1208 | -6,1252 | 61,8164 | 64,9372 |
| | 0,8715 | -4,1059 | -6,9157 | 77,3331 | 81,4391 |
| | 0,8405 | -5,0936 | -7,4148 | 89,7507 | 94,8444 |
| | 0,8066 | -6,1298 | -7,7443 | 100,6803 | 106,8102 |
| | 0,7499 | -7,2696 | -7,9758 | 111,7176 | 118,8913 |

Как видно из таблицы (величины ΔH_2), сорбция диоксана образцами ВПС, так же как и составляющими компонентами, протекает с поглощением тепла, что характерно для растворения полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии.

На рис. 7 представлена концентрационная зависимость парциальной удельной энтропии ВПС и составляющих компонентов.

На основании этих данных можно судить об изменении подвижности полимерных цепей [17]: чем больше величина $T\Delta S_2$, тем большей подвижностью или гибкостью они обладают. Как следует из рис. 7 и таблицы, подвижность отрезков цепей между узлами сетки в ВПС больше, нежели в составляющих компонентах. Она возрастает с увеличением доли второй сетки в ВПС как со стороны ПУ, так и ПУА. Несколько понижается подвижность только в образцах средних составов.

Так как значения энтропии положительны и достаточно велики, очевидно, что основной вклад дает положительная комбинаторная энтропия, обязанная перестановке местами подвижных элементов системы ВПС — растворитель, а не отрицательная некомбинаторная энтропия смешения, обусловленная энергией взаимодействия полимера с парами диоксана.

Очевидно, что увеличение подвижности в ВПС относительно составляющих компонентов можно объяснить лишь возникновением дополнительной свободы в осуществлении этих перестановок, что может быть

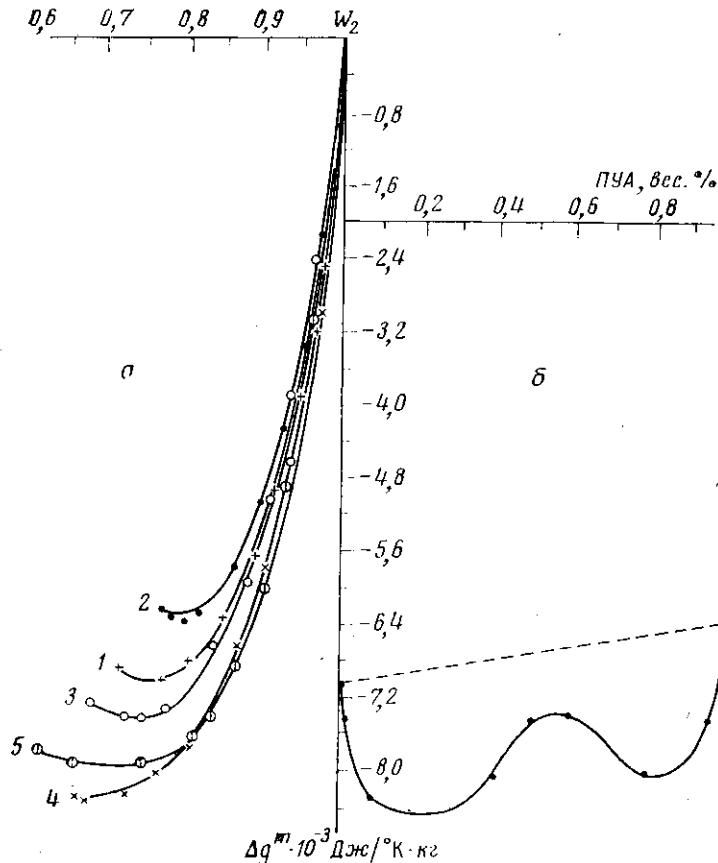


Рис. 6. а — Зависимость свободной энергии смешения Δg^m при 300° К от весовой доли ВПС W_2 в системе ВПС — растворитель: 1 — ПУ; 2 — ПУА; 3—5 — ВПС при весовом соотношении ПУ : ПУА=0,98 : 0,02 (3), 0,92 : 0,08 (4), 0,60 : 0,40 (5); б — изменение минимальной свободной энергии смешения ВПС — растворитель Δg_{min} в зависимости от состава ВПС

связано, как отмечено выше, только с существованием рыхлого переходного слоя в ВПС, обладающего избыточным свободным объемом.

Вероятное уменьшение доли переходной области в интервале средних концентраций приводит к уменьшению подвижности элементов системы ВПС этих составов.

Используя величины свободных энергий смешения ВПС и составляющих ее компонентов с растворителем, по методу, предложенному Тагер с сотр. [15] для смесей полимеров, мы рассчитали свободную энергию смешения сеток в ВПС, или же энергию Гиббса Δg^* для широкого диапазона составов (рис. 8).

Как видно, энергия смешения во всем диапазоне составов положительна. Следовательно, сетки, составляющие ВПС, термодинамически

несовместимы. Фазовая диаграмма носит бимодальный характер. В области средних составов ВПС наблюдается некоторое относительное увеличение термодинамической устойчивости системы.

Таким образом, исследование ВПС на основе полиуретана и полиуретанакрилата показало отсутствие термодинамической совместимости между компонентами этой системы, а также отсутствие химического взаимодействия между ними. В отличие от других работ по ВПС в наших работах показано, что, несмотря на термодинамическую несовместимость

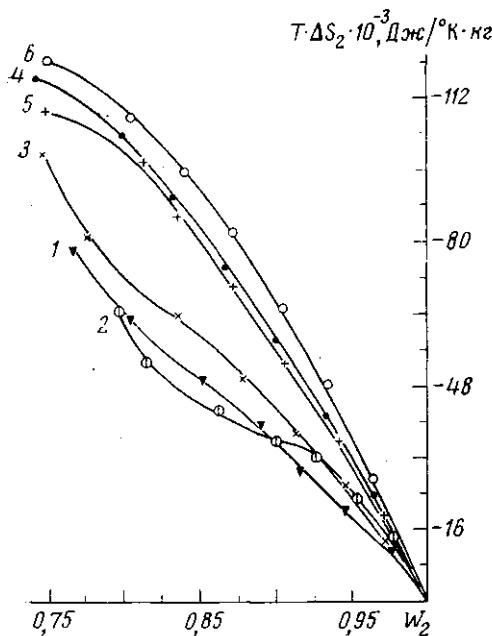


Рис. 7

Рис. 7. Концентрационная зависимость $T\Delta S_2$ для:
1 — ПУ; 2 — ПУА; 3—6 — ВПС при весовом соотношении ПУ:ПУА = 0,98:0,02 (3); 0,60:0,40 (4);
0,50:0,50 (5) и 0,20:0,80 (6)

Рис. 8. Изменение свободной энергии смешения сеток в ВПС Δg^* в зависимости от состава

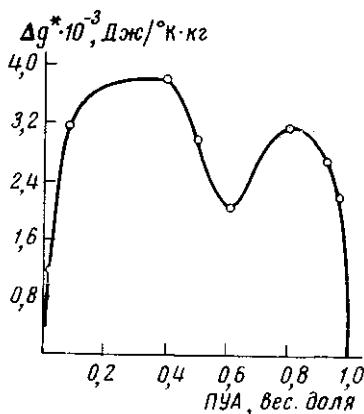


Рис. 8

компонентов, в системах такого рода образуется переходная область между двумя фазами составляющих компонентов. Весь комплекс свойств ВПС определяется наличием и особенностями этой области. В частности, данные, полученные в настоящей работе, свидетельствуют об уменьшении плотности упаковки макромолекул в ВПС по сравнению с упаковкой в индивидуальных сетках, об увеличении подвижности отрезков цепей между узлами сетки, что может быть обусловлено образованием рыхлой переходной области в такого рода системах. Степень изменения рыхлости в переходной области зависит от соотношения компонентов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
7 II 1977

Литература

1. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Успехи химии, 45, 139, 1976.
2. D. Kelmpner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, J. Elastoplast., 3, 2, 1971.
3. V. Huelck, D. A. Thomas, L. H. Sperling, Macromolecules, 5, 340, 1972.
4. В. В. Магдинец, Успехи химии полиуретанов, «Наукова думка», 1972, стр. 67.
5. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
6. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 18, 162, 1950.

7. И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 1379, 1964.
 8. Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галлил-Оглы, Высокомолек. соед., Б12, 323, 1970.
 9. K. M. Sinnott, J. Polymer Sci., 42, 3, 1960.
 10. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, А. Е. Нестеров, Т. Д. Игнатова, Высокомолек. соед., А18, 1025, 1976.
 11. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
 12. И. Н. Бронштейн, К. А. Семенджев, Справочник по математике, Изд-во технич. лит., 1953.
 13. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., А17, 2766, 1975.
 14. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966.
 15. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А14, 2690, 1972.
 16. Ф. Даниэльс, Р. А. Альберти, Физическая химия, «Высшая школа», 1967, стр. 127.
 17. А. А. Тагер, К. С. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
-

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF INERPENETRATING POLYURETHANE AND POLYURETHANEACRYLATE POLYMER NETWORKS

Lipatov Yu. S., Karabanova L. V., Khramova T. S., Sergeeva L. M.

Summary

The polyurethane and polyurethaneacrylate interpenetrating networks (IPN) were obtained. Using the IR and NMR-spectroscopy techniques the interaction between the IPN components was investigated. The molecular mobility in the high temperature range was also studied and the activation energies of the temperature transitions have been calculated. The dioxane vapor sorption by IPN has been studied. The free energy of networks mixing in IPN, the swelling free energy and the partial specific enthalpy and entropy of IPN were calculated. It was shown that in spite on the absence of the thermodynamical compatibility and the chemical interaction between the IPN components some interphasus region is formed. The properties of all the systems depend on the properties of intermediate region between two phases.
