

ми ρ_a , Δr межфазного слоя и полимерной матрицы ρ_m , которые зависят от типа наполнителя [4]. При этом наиболее интенсивное изменение указанных характеристик имеет место в области малых (до 1 об.%) содержаний ингредиентов в этих системах.

Ровенский государственный
педагогический институт
им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию
3 V. 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Пласт. массы, 1974, № 5, 43.
2. Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Ю. И. Иванченко, Я. П. Чупыра, Сб. Методы и приборы для анализа состава вещества, Научные труды ВНИИАП, Киев, 1973, вып. 2, стр. 48.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 195.
4. Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Высокомолек. соед., B17, 844, 1975.

УДК 541.64:543.544:536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УРЕТАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА С ИЗМЕНЯЕМОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ ЦЕПЕЙ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

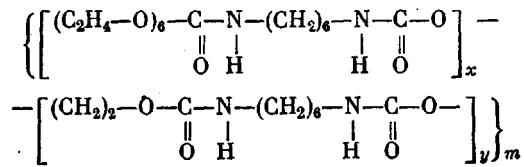
Нестеров А. Е., Липатов С. Ю., Игнатова Т. Д.

В последние годы все большее внимание уделяется исследованию свойств сополиуретанов, в частности сегментированных полиуретанов, что связано с проявлением ими специфических термоэластопластических свойств. Как следует из ранее опубликованных работ [1–4], причины проявления сегментированными полиуретанами указанных свойств заключаются в особенностях химического строения их цепей, которые обусловливают проявление блоками разной природы неодинаковой (часто сильно отличающейся) гибкости и различной способности к ассоциации, в частности к самоассоциации. Последнее, например, проявляется во множественности температурных переходов в блок-сополиуретанах, фиксируемых различными методами исследования [1, 5, 6], а также в непрерывной перестройке структуры таких систем под воздействием температуры или механических нагрузок [7].

Цель данной работы – установление влияния длины блоков (последовательностей звеньев одной химической природы) на некоторые термодинамические характеристики уретановых сополимеров, в частности температуры переходов, степени кристалличности и др., для чего был использован метод обращенной газовой хроматографии.

В качестве объекта исследования был выбран линейный полиуретан (ПУ) на основе этиленгликоля (ЭГ), гексаэтиленгликоля (ГЭГ) и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ). Синтезировали ряд образцов сополиуретана с постоянным мольным соотношением компонентов (ГЭГ : ЭГ : ГМДИ = 0,3 : 0,7 : 1,0). Синтез осуществляли в две стадии, и, исходя из теоретических предпосылок, разработанных ранее [8], изменением соотношения компонентов на первой стадии регулировали длину блоков, содержащих каждую из гликолевых компонент. При этом в результате самого принципа синтеза, длины блоков обоих типов увеличивались одновременно, соответственно мольному соотношению гликолей. Соотношение же ГЭГ : ЭГ в полиуретане (0,3 : 0,7) было выбрано с целью уравнивания весового соотношения блоков обоих типов (как гибких, так и жестких).

Химическое строение полученных полиуретанов может быть представлено следующей формулой:



($x : y = 0,3 : 0,7$).

Полимеры наносили на стеклянные шарики из раствора в ДМФ. Для устранения влияния толщины пленки на определяемые параметры [9] во всех случаях ее эффективная толщина была взята одинаковой ($\sim 2000 \text{ нм}$). В качестве сорбатов использовали бензол, специфически не взаимодействующий с полярными группами полимера, для которого изменение характера сорбции с температурой обусловлено лишь изменением фазового состояния полимера, а также метанол, специфически взаимодействующий с полярными группами полимера и позволяющий проследить за пестроткой водородных связей при нагревании как при фазовых переходах, так и в их отсутствие [7]. Все измерения выполняли при бесконечном разбавлении сорбата.

Исследования проводили на хроматографе «Хром-2» с воздушным термостатом и пламенно-ионизационным детектором. Точность фиксации температуры составляла $\sim 0,2\%$. Удельный удерживаемый объем рассчитывали по формуле [10]

$$V_g = \frac{V_a t_r}{g} \cdot \frac{273,16}{T} \cdot j, \quad (1)$$

где V_a – объемная скорость газа-носителя, измеренная при температуре колонки, t_r – время удерживания сорбата неподвижной фазой, g – масса неподвижной фазы (полимера), T – температура колонки, $^{\circ}\text{К}$, $j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1}$ где P_1 и P_0 – давление на входе и выходе из хроматографической колонки.

По изломам на зависимости логарифма удерживаемого объема от обратной температуры определяли температуры плавления, а степень кристалличности рассчитывали по уравнению, предложенному Гиллетом с сотр. [11]

$$\alpha, \% = \left[1 - \frac{V_g(A)}{V_g(B)} \right] \cdot 100, \quad (2)$$

где $V_g(A)$ – удерживание лишь аморфной фазой полимера, а $V_g(B)$ – удерживание полностью расплавленным (следовательно, и полностью аморфным) полимером (рис. 1, б, кривая 2').

На рис. 1 приведены типичные зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ для изученных образцов. Видно, что во всех случаях на зависимостях $\lg V_g = f(1/T)$ наблюдается множественность температур переходов (поскольку измерения V_g были выполнены, начиная с $\sim 25^{\circ}$, мы не смогли зафиксировать температуру стеклования данных сополимеров).

Характерным для всех сополимеров (как статистических, так и блочных) является тот факт, что высокотемпературный переход находится практически при одной температуре (140°) (рис. 2, а, кривая 1). В то же время изломы на зависимостях $\lg V_g = f(1/T)$ в области низких температур сложным образом зависят от размера последовательностей звеньев каждого рода в сополимерах n (рис. 2, а, кривая 2). Для статистических сополимеров (малые значения n) в измеренном диапазоне температур наблюдается практически три температурных перехода (рис. 1, а).

Такое поведение данных сополимеров существенно отличается от обнаруженного ранее в работе [12] для статистических сополимеров на основе ди- и триэтиленгликоля, где наблюдалась практически одна температура плавления, которая изменялась с составом, проходя через минимум.

Следует отметить, что две температуры плавления для данных полимеров наблюдались для образцов как приготовленных из раствора, так и закристаллизованных из расплава.

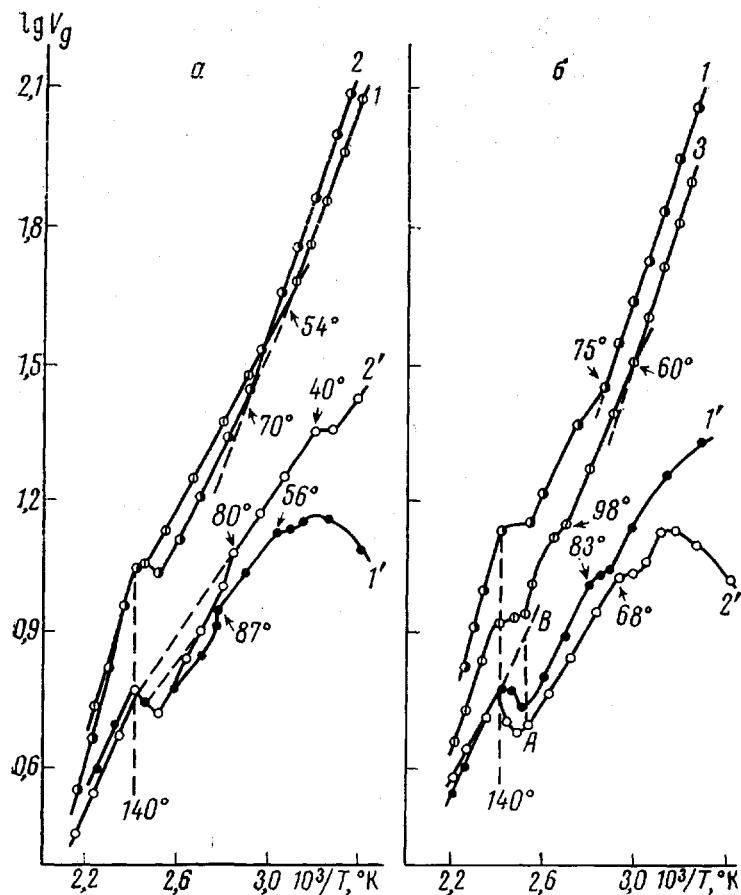


Рис. 1. Зависимость $\lg V_g = f(1/T)$ метанола (1, 2) и бензола (1', 2') для сополимеров с $n=1,43$ (1, 1') и 2,1 (2, 2') (а) и сополимеров с $n=37,4$ (1, 1'), 80 (2) и 16 (3) (б)

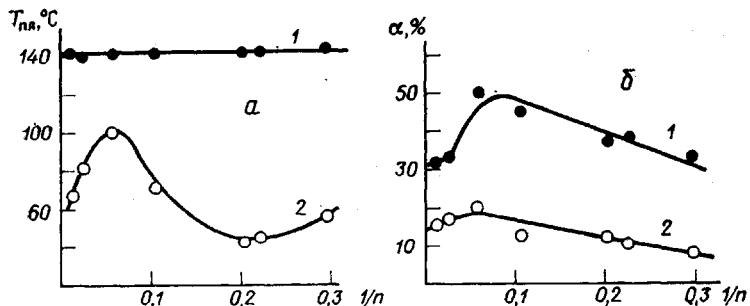


Рис. 2. Зависимость температуры плавления (а) и степени кристалличности (б) высоко- (1) и низкотемпературной (2) кристаллической модификации от обратной величины количества звеньев в последовательности ЭГ+ГМДИ (жесткий блок)

Согласно данным рентгенографии и ИК-спектроскопии, для исследованных образцов наблюдаются две кристаллические модификации, образованные только последовательностями звеньев ЭГ+ГМДИ. Следовательно, два температурных перехода (как высоко-, так и низкотемпературный) обусловлены плавлением двух кристаллических модификаций этой компоненты сополимера. Используя уравнение (2), мы рассчитали сте-

пень кристалличности обеих модификаций. Из рис. 2, б (кривые 1 и 2) видно, что для обеих модификаций степень кристалличности растет с увеличением числа последовательностей звеньев одной природы до n порядка 16, затем несколько уменьшается и становится независимой от n . При этих же значениях n наблюдается и максимальная температура плавления низкотемпературной модификации (рис. 2, а, кривая 2).

Следует отметить, что при малых значениях n (т. е. для статистических сополимеров) после плавления низкотемпературной модификации наблюдается уменьшение V_g (рис. 1, а, кривые 1', 2'). Это понижение V_g может быть обусловлено протеканием процесса кристаллизации, приводящего к изменению свободного объема. При этом с увеличением длины последовательностей звеньев обоих типов уменьшается интенсивность этого процесса и понижается температура начала этого процесса (рис. 1, а, кривые 1', 2'). Таким образом, в данном случае четко наблюдается перестройка структуры сополимеров в процессе нагревания. Действительно, если мы проэкстраполируем прямолинейную часть графика $\lg V_g = f(1/T)$ между температурами плавления низкотемпературной модификации и началом процесса кристаллизации в область высоких температур, то либо не обнаружим перехода, связанного с плавлением высокотемпературной модификации (рис. 1, а, пунктир), либо обнаружим наличие небольшого ее количества (рис. 1, а, кривая 1), уменьшающегося с повышением n (рис. 1, а, кривые 1', 2').

Характерно, что в этом случае на зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ метанола, специфически взаимодействующего с полярными группами полимера, нет четко выраженных изломов как в области плавления низкотемпературной модификации, так и в области кристаллизации, а наблюдается лишь плавное увеличение V_g . По-видимому, это связано с тем, что уменьшение свободного объема при кристаллизации, обнаруживаемое бензолом, происходит с перестройкой водородных связей, приводящей к некоторому изменению количества полярных групп, специфически взаимодействующих с метанолом (в частности, их увеличению). Уменьшение свободного объема, по-видимому, компенсируется эффектом увеличения количества этих полярных групп, с чем и связан такой характер изменения V_g метанола.

Увеличение числа звеньев в последовательностях обоих типов приводит к тому, что в этих случаях мы уже имеем в наличии две модификации, плавление которых четко проявляется на зависимостях $\lg V_g = f(1/T)$ как бензола, так и метанола (рис. 1, б).

Как видно из рис. 2, оптимальные значения степени кристалличности и температуры плавления низкотемпературной модификации достигаются при $n \sim 16$, а затем уменьшаются. Уменьшение степени кристалличности обеих модификаций и температуры плавления низкотемпературной модификации могут быть связаны, по-видимому, с увеличением степени сегрегации кристаллических областей высокотемпературной модификации при увеличении n . Действительно, при наличии такого процесса, который может сопровождаться некоторым увеличением плотности кристаллической фазы высокотемпературной модификации, плотность аморфной фазы должна уменьшаться, что приведет к более высоким значениям V_g ниже температуры плавления высокотемпературной модификации. Следовательно, определенная методом обращенной газовой хроматографии степень кристалличности (уравнение (2)) должна в этом случае понижаться. С другой стороны, увеличение степени сегрегации и совершенства кристаллической структуры одной из модификаций должно приводить и к более несовершенной структуре второй модификации, а следовательно, и к понижению ее температуры плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1837, 1966.
2. H. Rinke, Chimia, 22, 164, 1968.
3. R. W. Seymour, J. M. Estes, S. L. Cooper, Polymer Preprints, 11, 867, 1970.
4. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. А. Виленский, В. В. Шевченко, Высокомолек. соед., A17, 1596, 1975.
5. G. W. Miller, J. U. Saunders, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1277, 1969.
6. R. W. Seymour, S. L. Cooper, J. Polymer Sci. B9, 689, 1971.
7. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Т. Д. Изнатова. Укр. химич. ж., 41, 939, 1975.
8. T. M. Gritsenko, J. Macromolec. Sci., A9, 357, 1975.
9. Yu. S. Lipatov, A. E. Nesterov, Macromolecules, 8, 889, 1975.
10. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 6.
11. J. E. Guillet, A. N. Stein, Macromolecules, 3, 102, 1970.
12. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. В. Лаптий, В. Н. Батулов, Н. А. Липатников, Т. М. Гриценко, В кн. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), «Наукова думка», 1970, стр. 83.

УДК 541.64:532.72:546.212

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ

Сказка В. С., Тарасова Г. В.

При изучении гидродинамического поведения растворов полиэлектролитов была обнаружена сильная концентрационная зависимость коэффициентов диффузии и седиментации, существенно возрастающая при уменьшении ионной силы I раствора. Установлено [1–3], что большая концентрационная зависимость D и S практически полностью связана с влиянием зарядных эффектов [4, 5]. Также было показано, что гидродинамические свойства цепного полииона соответствуют свойствам статистического клубка со слабым гидродинамическим взаимодействием (протекающий клубок).

В работе [2] обнаружено, что при одних и тех же условиях (постоянная сила I и pH) концентрационная зависимость дифференциального коэффициента диффузии полиакриловой кислоты (ПАК) D_d гораздо больше, чем интегрального коэффициента диффузии D_n . В то же время экстраполяционные значения D_d и D_n (т. е. в отсутствие зарядных эффектов) совпадают. В настоящей работе продолжено изучение концентрационной зависимости D_d и D_n растворов ПАК в воде.

Исследовали диффузию трех фракций ПАК, изученных ранее в работе [1]. Коэффициенты диффузии определяли на поляризационном диффузометре [6] при 22°. Вычисления производили по методу площадей и максимальных ординат. Величину D_d определяли при диффузии раствора ПАК концентрации $c + \Delta c$ в раствор концентрации c при одной и той же ионной силе I двух растворов. Во всех экспериментах величина Δc составляла ~0,05%. Значение D_d относили к концентрации $c + \Delta c/2$. Величину D_n определяли при диффузии раствора концентрации c в чистый растворитель, имеющий одинаковую с раствором ионную силу, и относили к концентрации $c/2$. Значения ионной силы меняли от 0,2 до 0,0012 н. NaCl.

На рис. 1 приведена зависимость D_d и D_n от c для фракции ПАК с $M = 4,2 \cdot 10^5$ при различных ионных силах. Аналогичные зависимости были получены и для двух других фракций.