

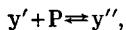
**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ
МИКРОАГРЕГИРОВАНИЯ СЕГМЕНТОВ В ЛИНЕЙНЫХ
СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРУТЕНАХ**

Козлова Т. В., Жарков В. В.

Известно, что линейные сегментированные полиэфируретаны (ПЭУ) и полиэфируретанмочевины (ПЭУМ) проявляют ряд свойств, характерных для спицых полимеров. Роль узлов физической сетки в ПЭУ и ПЭУМ играют обособившиеся в домены жесткие (уретан-гликольные или уретан-мочевинные) сегменты [1, 2].

Как было показано [3–5], количественно оценить долю уретановых групп в жестких доменах можно методом ИК-спектроскопии, используя область полос поглощения амид I. Температурная зависимость концентрации уретановых групп в жестких доменах позволила бы определить и термодинамические характеристики микроагрегаций уретановых сегментов в ПЭУ.

Используя определенные нами значения концентрации самоассоциированных C_{sa} и ассоциированных с кислородом полиэфира C_a уретановых групп для ряда ПЭУ известного состава, мы попытались рассчитать эффективную постоянную распределения уретановых групп между ассоциатами различного типа в условном равновесии



где y' и y'' — самоассоциированные и ассоциированные с кислородом полиэфира уретановые группы; P — полиэфир.

Эффективную постоянную самоассоциации K_{sa} для такого равновесия можно представить как

$$K_{sa} = \frac{C_{sa}(P_0 - C_a)}{C_a},$$

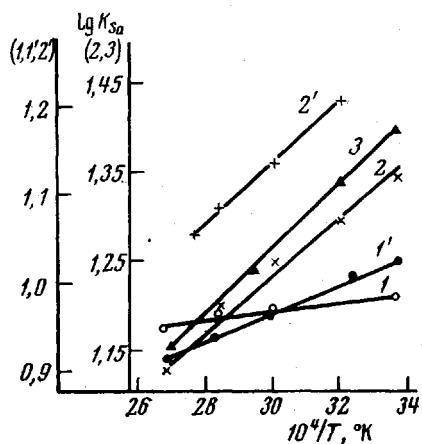
где $(P_0 - C_a)$ — равновесная «концентрация» полиэфира (ПЭ), полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) или полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ), выраженная через концентрацию содержащегося в нем кислорода (моль/кг), свободного от Н-связей с уретановыми группами.

Полученные значения эффективных постоянных самоассоциации жестких сегментов представлены в таблице. Температурная зависимость констант, которая оказалась прямолинейной в интервале 293–373° К (рисунок), позволила рассчитать также эффективные значения изменения энталпии, свободной энергии и энтропии микроагрегирования сегментов. Эти данные приведены в таблице для ПЭУ в основном с одинаковой концентрацией жестких сегментов. Величину ΔH рассчитывали с использованием температурной зависимости концентрации самоассоциированных уретановых групп [5].

В качестве ошибки в таблице указаны доверительные интервалы при 95%-ной доверительной вероятности.

Способ синтеза ПЭУ изложен в работе [6].

Для ПЭУ на основе 2,4-ТДИ определить ΔH не удалось ввиду сильного перекрывания полос амид I самоассоциированных и ассоциированных с полиэфиром уретановых групп, а также низкой интенсивности полосы самоассоциатов при исследованных концентрациях уретановых групп в этих ПЭУ.



Зависимость $lg K_{sa}$ от $1/T$ для ПЭУ на основе ПОПГ-2220 (1, 2) и ПОТМГ-2000 (1', 2', 3), 1,4-БД (ПЭ : 1,4-БД = 1 : 2) и дизоцианатов: 4,4'-МДИ (1, 1'); 2,6-ТДИ (2, 2') и 1,6-ГМДИ (3)

Как видно из таблицы, значения K_{sa} и ΔH практически не зависят от длины жесткого сегмента в пределах ряда ПЭУ с одним ДИЦ и удлинителем (для образцов 1–12 $K_{sa}^{23^\circ} = 10,5 \pm 1,8 \text{ л/моль}$).

Микроагрегация сегментов протекает, как показывают данные таблицы, с уменьшением свободной энергии ($\Delta F < 0$), выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и увеличением энтропии системы ($\Delta S > 0$) для всех ПЭУ. Причиной возрастания энтропии системы может быть реализация гибкости тех полимер-

Эффективные термодинамические параметры микроагрегации сегментов в ПЭУ разного состава *

Поли- мер, №	ПЭ	Мол. масса	Дизоцианат	ПЭ:1,4-БД	$K_{sa}^{23^\circ}$, л/моль	$-\Delta H$	$-\Delta F$	$\Delta S \cdot 10^{-3}$, Дж/ кмоль·°К
						кДж/моль	кДж/моль	
1	ПОТМГ	1000	4,4'-МДИ	1:1	8,6±2,9	—	—	—
2				1:2	10,9±1,1	—	—	—
3				1:3	10,0±1,7	—	—	—
4				1:4	10,7±1,5	—	—	—
5	ПОТМГ	1500	4,4'-МДИ	1:1	10,4±2,8	—	—	—
6				1:2	11,5±3,0	—	—	—
7				1:3	10,2±1,6	—	—	—
8				1:4	10,5±0,5	—	—	—
9	ПОТМГ	2000	4,4'-МДИ	1:1	8,6±0,9	2,7±0,4	5,3	8,6
10				1:2	10,4±1,1	3,0±0,3	5,8	9,4
11				1:3	12,5±2,3	—	—	—
12				1:4	11,8±1,3	2,7±0,3	6,1	11,3
13	ПОПГ	2220	4,4'-МДИ	1:2	11,3±0,9	0,8±0,3	5,6	16,1
14				1:3	11,3±1,3	—	—	—
15			2,4-ТДИ	1:2	3,7±1,0	—	—	—
16				1:3	5,7±1,3	—	—	—
17	ПОТМГ	2000	2,4-ТДИ	1:2	3,6±0,6	—	3,1	—
18				1:3	4,5±0,9	—	—	—
19			2,6-ТДИ	1:2	17,9±3,6	6,7±0,3	7,1	1,3
20	ПОПГ	2220	2,6-ТДИ	1:2	22,2±4,0	6,6±0,4	7,6	3,4
21				1:3	26,4±6,4	—	—	—
22	ПОТМГ	2000	1,6-ГМДИ	1:2	25,6±4,8	6,9±0,2	8,0	3,8

* 1,4-БД — 1,4-бутандиол; 4,4'-МДИ — 4,4'-дифенилметандизоцианат; 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ — 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианат; 1,6-ГМДИ — 1,6-гексаметилендиизоцианат.

эфирных сегментов, которые освобождаются от Н-связей типа уретан-полиэфир при микрофазном разделении.

Вклады энталпийной и энтропийной составляющих в общее изменение свободной энергии при микроагрегации весьма существенно зависят от химической структуры ПЭУ.

Для ПЭУ с высокой степенью микрогетерогенности (на основе 2,6-ТДИ и 1,6-ГМДИ) изменение свободной энергии при микроагрегации сегментов определяется в основном энталпийным фактором ($\Delta F \approx \Delta H$).

В ПЭУ на основе 4,4'-МДИ, особенно с ПОПГ, большую роль играет энтропийный член.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
22 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1837, 1966.
2. R. Bonart, L. Morbitzer, H. Rinke, Kolloid-Z. und. Z. für Polymere, 240, 807, 1970.
3. R. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper, Macromolecules, 3, 579, 1970.

4. C. S. Paik Sung, N. S. Schneider, Polymer Preprints, 15, 625, 1974.
5. Т. В. Козлова, Н. И. Наймарк, В. В. Жарков, Высокомолек. соед., А17, 1277, 1975.
6. Т. В. Козлова, В. В. Жарков, Сб. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1976, стр 51.

УДК 541.64:539.3:547.458.84

ОБ АНАЛОГИИ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Левит Р. М.

Углеродные волокна обычно подразделяют на два больших подкласса: анизотропные и изотропные [1]. К первому — относятся углеродные волокна, полученные из полиакрилонитрильных (ПАН), гидратцеллюлозных (ГЦ), поливинилспиртовых (ПВС) и других видов высокоориентированных органических волокон, обладающих фибрillлярной структурой и соответственно ярко выраженной анизотропией свойств вдоль и поперек волокна. Ко второму подклассу относятся углеродные волокна, полученные из нефтяных и каменноугольных пеков, смол и лигнина сульфитных щелоков целлюлозно-бумажного производства [1]. Эти волокна не имеют фибрillлярной структуры и по своим свойствам близки к изотропным, хотя имеются сведения, что некоторые из них путем специальной обработки могут быть превращены в анизотропные волокна со сравнительно высокими механическими показателями [2].

На основании изучения литературы и многолетнего опыта исследования технологии получения, структуры и свойств углеродных волокон и различных углей, полученных пиролизом веществ растительного происхождения, можно сделать вывод об определенной аналогии между элементами структуры и свойствами анизотропных углеродных волокон и древесным углем и соответственно между изотропными углеродными волокнами и гранулированным углем из гидролизного лигнина (табл. 1, 2). Речь идет не только о значительной аналогии между структурой и свойствами углеродных волокон на основе ГЦ-волокон и древесного угля или углеродных волокон из лигнина сульфитных щелоков и угля из гидролизного лигнина, где много общего в морфологии соответствующих материалов. Изучение модели структуры углеродных волокон на основе ПАН [3], полимера совершенно отличного от ГЦ, позволяет заключить о ее сходстве с макроструктурой древесного угля [4] и соответственно с древесиной [5]. По нашему мнению, это связано с определенной аналогией в процессах формирования вторичной структуры этих полимерных материалов. Древесный уголь сохраняет практически все особенности макроструктуры древесины [4]. Волокнистое строение последней обусловлено тем, что от 85 до 94% ее объема приходится на долю проэнхимных тканей, состоящих из вытянутых клеток, ориентированных вдоль ствола (ветви) [5]. Рост этих клеток происходит по механизму «скользящего роста» или «роста вторжением» [6], связанным с продольным напряжением и приводящим к ориентации большинства микрофибрилл в стенках клетки в направлении ее оси (оси ствола), что имеет отдаленное сходство с ориентационной вытяжкой в технологии химических волокон.

Что же касается аналогии в процессах формирования вторичной структуры изотропных углеродных волокон и гранулированного лигнинового угля, то в обоих случаях углеграфитовые тела получают на основе полимеров ярко выраженного ароматического характера сравнительно небольшой молекуллярной массы и нерегулярной структуры. При формировании исходного волокна из пеков, смол и других материалов [1] и при