

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1982

УДК 541.64:532.72

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ
ВО ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ НА
ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИУРЕТАНОВОГО ИОНОМЕРА**

**Липатов Ю.С., Карабанова Л.В., Сергеева Л.М.,
Горичко Э.Я.**

Получены взаимопроникающие полимерные сетки на основе полиуретана и полиуретанового иономера. Исследована сорбция паров бензола в полученных системах. Рассчитаны свободная энергия смешения сеток при получении взаимопроникающих полимерных сеток, коэффициенты диффузии растворителя в сетках, доля свободного объема системы при различных соотношениях компонентов. Показано, что полиуретан и полиуретановый иономер несовместимы практически во всем диапазоне составов. Доля свободного объема изменяется немонотонно с концентрацией компонентов.

При исследовании физико-химических свойств взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе компонентов различной химической природы [1–6] был выяснен ряд важных закономерностей формирования ВПС, их термодинамических свойств и особенностей гетерогенной структуры. Представлялось интересным получить ВПС на основе полимеров родственной структуры и оценить ее термодинамические и физико-химические свойства. Новым типом ВПС, полученным в последнее время, являются системы, где один из компонентов – иономер. Способность иономера к ассоциации ионных центров, а также к специфическим взаимодействиям привносит дополнительные особенности в процесс структурообразования ВПС, в термодинамику взаимодействия сеток. Введение иономера в качестве одного из компонентов в ВПС является перспективным с точки зрения использования таких систем в качестве связующих для композиционных полимерных материалов. Введение иономеров в каучуки должно привести к получению материалов с повышенной прочностью на разрыв, материалов, которые можно эксплуатировать в широком температурном интервале.

В настоящей работе получены ВПС на основе двух полиуретанов, в один из которых введены ионные центры. Проведено исследование термодинамической совместимости компонентов в ВПС на основе полиуретана и полиуретанового иономера, оценены диффузионные свойства системы и доля свободного объема.

Взаимопроникающие полимерные сетки получали одновременным формированием трехмерной структуры полиуретана и ионной сетки полиуретанового иономера из общего растворителя – этилацетата. Для получения полиуретана использовали аддукт триметилолпропана с толуилендиизоцианатом и сополимер окси пропилен с ТГФ ($M=1050$). Полиуретановый иономер синтезировали из полиоксипропиленгликоля ($M=3000$), 2,4-толуилендиизоцианата, 2,2'-диметилэтаноламина и 1,5-дигромпентана по реакции Меншуткина [7, 8].

Форполимер полиуретана, третичный амин и 1,5-дигромпентан смешивали в этил-акетате и отливали пленки на лавсане. Пленки сушили в вакууме и отверждали при 80° в течение 48 ч. Исследовали образцы ВПС с различным весовым соотношением составляющих от 0 до 100% иономера по весу.

Сорбцию бензола полученными ВПС изучали на вакуумной установке Мак-Бена с молибденовыми спиральями чувствительностью 3–4 мг/мм при 303К. Для определения коэффициентов диффузии при различном содержании растворителя в системе использовали интервальную методику сорбции [9].

Коэффициенты взаимодиффузии D_s рассчитывали по начальным участкам сорбционных кривых по уравнению

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_s t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где M_t и M_∞ – количества растворителя, сорбированные пленкой полимера толщиной l к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия соответственно.

Коэффициенты самодиффузии D^* растворителя определяли по уравнению [40]

$$D_v = D^* \left(\frac{d \ln \Phi_1}{d \ln a_1} \right), \quad (2)$$

где Φ_1 – объемная доля растворителя, a_1 – активность растворителя, равная его относительному давлению пара в сорбционной ячейке.

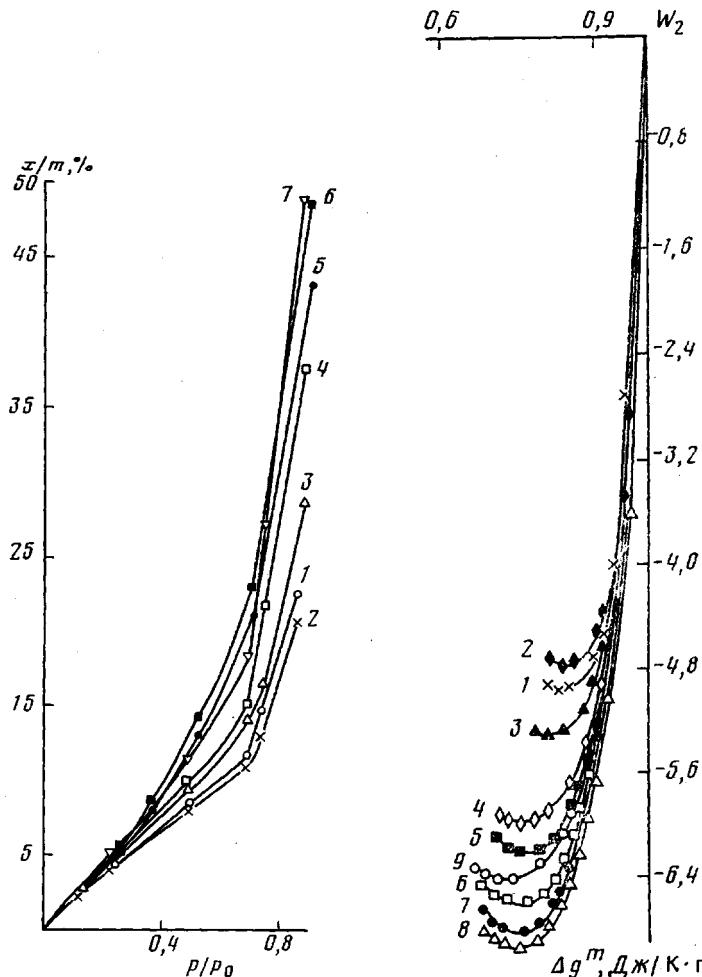


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции бензола при 303К полиуретаном (1), полиуретановым иономером (7) и ВПС, содержащими 2 (2), 10 (3), 40 (4), 50 (5) и 60% (6) иономера по весу

Рис. 2. Концентрационная зависимость свободной энергии смешения Δg^m в системе полимер – растворитель для полиуретана (1), иономера (9), ВПС, содержащих 2 (2), 10 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6), 90 (7) и 96% (8) иономера

Термодинамика взаимодействия ВПС – растворитель и компонентов в ВПС. На рис. 1 представлены типичные изотермы сорбции бензола образцами индивидуальных сеток полиуретана, полиуретанового иономера и ВПС различных составов. Как видно, изотерма полиуретанового иономера лежит выше, чем полиуретана. Это связано с различной длиной гибкой составляющей исследованных сеток (полиоксипропиленгликоль с $M=3000$ и сополимер оксида пропилена с ТГФ с $M=1050$), и, следовательно, с большей величиной M_c для иономера. Изотермы для ВПС расположены между кривыми для индивидуальных сеток. Исключение составляет изотерма 2 для системы, содержащей 2% иономера. Такое расположение

изотерм для ВПС на качественном уровне может свидетельствовать о несовместимости двух составляющих сеток, несмотря на полиуретановую природу обоих компонентов.

На основании полученных изотерм сорбции мы провели расчеты термодинамических параметров, позволяющих судить о сродстве растворителя к полимерам и о термодинамической совместимости двух сеток в ВПС.

Изменение парциальной свободной энергии растворителя при сорбции $\Delta\mu_1$ определяли по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{1}{M} RT \ln p/p_0, \quad (3)$$

где M — молекулярная масса растворителя, p/p_0 — относительное давление пара растворителя над раствором.

При определении изменения парциальной свободной энергии индивидуальных сеток (или ВПС) $\Delta\mu_2$ находили из уравнения Гиббса — Дюгема

$$W_1 \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial W_1} + W_2 \frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial W_1} = 0, \quad (4)$$

где W_1 и W_2 — весовые доли растворителя и полимера (или смеси полимеров) в растворе, $\Delta\mu_2$ рассчитывали по методике работы [4].

Среднюю свободную энергию смешения сеток с растворителем Δg^m для растворов разных концентраций получали по уравнению

$$\Delta g^m = W_1 \Delta\mu_1 + W_2 \Delta\mu_2 \quad (5)$$

На рис. 2 приведены рассчитанные значения Δg^m для полиуретана, полиуретанового иономера и ВПС разных составов. Как видно, все зависимости $\Delta g^m = f(W_2)$ выпуклы книзу, т. е. $(\partial^2 \Delta g^m) / (\partial W_2^2) > 0$. Таким образом, все исследованные системы полимер — растворитель (или смесь полимеров — растворитель) являются термодинамически устойчивыми [11]. При этом сродство бензола к полиуретановому иономеру больше (кривая 9), чем к полиуретану (кривая 1). Для ВПС по мере роста содержания иономера в системе величина Δg^m становится все более отрицательной. Следует отметить, что кривые для ВПС, содержащих более 50% иономера, лежат ниже кривой для чистого полиуретанового иономера. Это может быть связано с более рыхлой упаковкой смесей по сравнению с индивидуальными сетками. Исключением является кривая 2 для ВПС, содержащей 2% иономера, где сродство к растворителю ниже, чем у исходного полиуретана.

На основании концентрационной зависимости средней свободной энергии смешения растворителя с индивидуальными сетками и их смесями по методу, предложеному в работе [11], мы рассчитали свободную энергию смешения полиуретана и полиуретанового иономера при образовании ВПС различных составов.

Как видно из рис. 3, свободная энергия смешения Δg_x полиуретана и полиуретанового иономера почти во всем диапазоне составов имеет положительный знак, т. е. система термодинамически несовместима. При этом наибольшее расслоение наблюдали при средних составах ВПС. Исключение составляет область с малыми добавками (до 2%) иономера, где величина Δg_x отрицательна, а следовательно, имеет место совместимость компонентов. Однако совместимость в таких ограниченных пределах наблюдали для многих гетерофазных систем [5, 12].

Термодинамическая несовместимость трехмерных полимеров при образовании ВПС была обнаружена нами при исследовании резко отличающихся по структуре и свойствам компонентов — полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом [5], а также сходных по структуре полиуретана и полиуретанакрилата [6]. Отсутствие истинной термодинамической совместимости в системе, состоящей из двух полиуретанов, дает основание полагать, что несовместимость компонентов при образовании ВПС является правилом. Все выигрышные макросвойства ВПС — результат вынужденной совместимости, обусловленной кинетическими факторами.

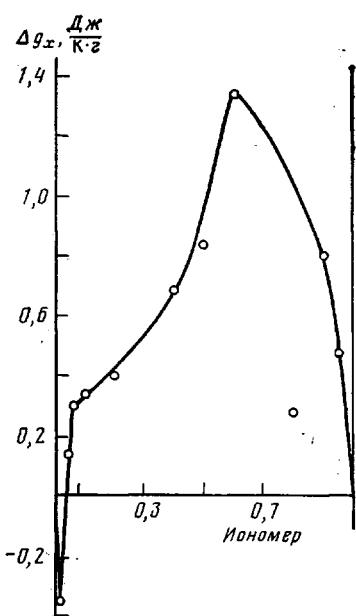


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость свободной энергии смешения Δg_x полиуретана и полиуретанового иономера

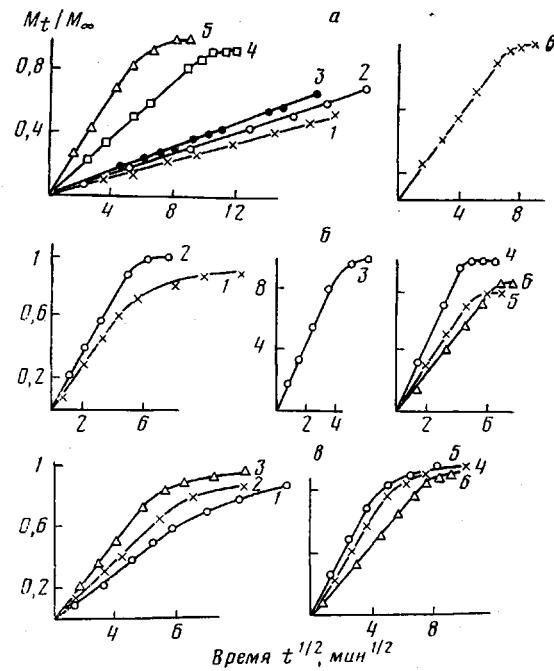


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые интервальной сорбции бензола в полиуретане (а), полиуретановом иономере (б) и в ВПС (в), содержащих равные количества компонентов. Интервалы относительных давлений паров бензола 0,0–0,11 (1), 0,11–0,23 (2), 0,23–0,48 (3), 0,48–0,68 (4), 0,68–0,73 (5), 0,73–0,85 (6)

Диффузия бензола во взаимопроникающие полимерные сетки. На рис. 4 приведены кинетические кривые интервальной сорбции бензола в полиуретане (а), полиуретановом иономере (б) и в ВПС, содержащей равные количества компонентов. Как видно, скорость сорбции в иономере намного выше, чем в полиуретане. ВПС в этом отношении занимает промежуточное положение. Все кинетические кривые характеризуются продолжительным линейным участком, за пределами которого они вогнуты к оси t и имеют плавный перегиб. По классификации Кишимото и Фуджиты [13] сорбцию бензола при 303 К индивидуальными полиуретановыми сетками и ВПС следует отнести к нормальному типу, т. е. коэффициент диффузии зависит только от концентрации.

На рис. 5 представлены типичные кривые концентрационной зависимости коэффициентов взаимодиффузии, рассчитанные по линейным участкам кинетических кривых. Как видно, коэффициенты взаимодиффузии изменяются с концентрацией растворителя по кривым с максимумом, положение которого зависит от состава ВПС. При этом для индивидуальных сеток максимумы смещены в сторону ординаты полимера. Для ВПС с ростом доли иономера максимумы кривых смещаются в сторону большего содержания растворителя, т. е. во всех исследованных системах скорость сорбции растет линейно до определенной критической концентрации растворителя, после чего скорость процесса заметно убывает. При этом критическая концентрация растворителя для ВПС выше, чем для индивидуальных сеток. Следует также отметить, что коэффициент взаимодиффузии в полиуретане на два порядка ниже, чем в полиуретановом иономере. Для ВПС с ростом содержания иономера значение коэффициентов диффузии возрастает.

Для количественной обработки опытных данных по диффузии бензола в индивидуальных сетках и в ВПС мы воспользовались теорией свободного объема [13, 14]. В изотермических условиях изменение коэффициента са-

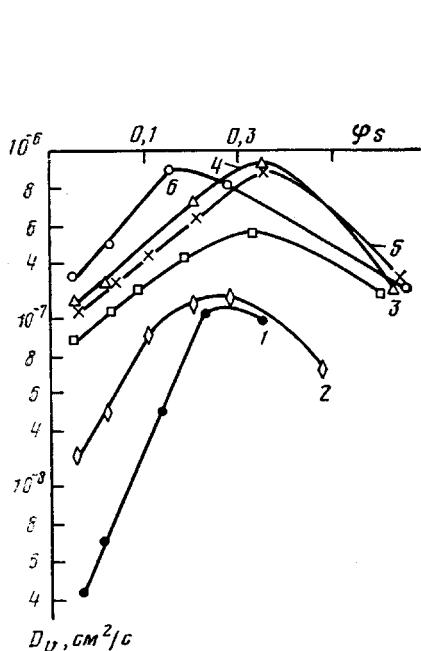


Рис. 5

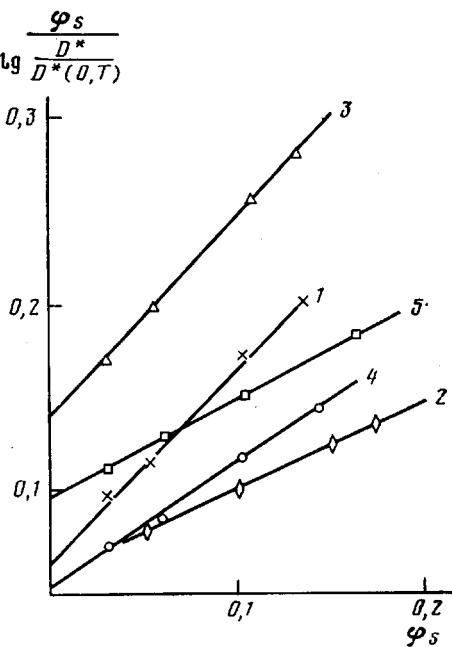


Рис. 6

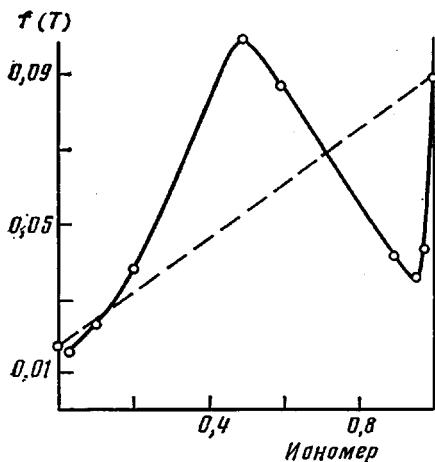


Рис. 7

модиффузии растворителя описывается уравнением Фуджиты

$$\lg \frac{D^*}{D^*(0, T)} = \frac{B}{2,3} \cdot \frac{\beta(T) \varphi_s}{f(T) + f(T) \beta(T) \varphi_s}, \quad (6)$$

где $f(T)$ — доля свободного объема полимера при температуре T ; $D^*(0, T)$ — коэффициент самодиффузии растворителя при $\varphi_s=0$ и температуре T ; B — константа, характерная для данной пары полимер — растворитель; β — параметр, представляющий собой вклад растворителя в увеличение свободного объема системы. $\beta(T) = f_s - f_p$ (f_s — доля свободного объема растворителя, f_p — доля свободного объема полимера). D^* определяли согласно уравнению (2), $D^*(0, T)$ находили экстраполированием зависимости $D^*=f(\varphi_s)$ в точку $\varphi_s=0$.

Для удобства графического представления экспериментальных данных воспользовались уравнением Фуджиты, записанным в виде

$$\lg \frac{\varphi_s}{D^*} = \frac{2,3f^2(T)}{B\beta} + \frac{2,3f(T)}{B} \cdot \varphi_s. \quad (7)$$

Рис. 6 иллюстрирует зависимость $\Phi_s \left[\lg \frac{D^*}{D^*(0, T)} \right]^{-1} - \Phi_s$. Как видим,

точки удовлетворительно укладываются на прямые, что является критерием применимости модели свободного объема [13]. Линейность прямых, однако, сохраняется в пределах концентраций растворителя $\Phi_s = 0-0,20$.

Представление экспериментальных данных в виде уравнения (7) позволяет определить долю свободного объема индивидуальных сеток и ВПС. Отношение отрезка, отсекаемого на оси ординат, к углу наклона прямых дает нам $f(T)/\beta(T)$, $\beta(T) = f_s(T) - f_p(T)$. Следовательно, зная долю свободного объема растворителя при температуре T , можно определить и долю свободного объема полимера $f_p(T)$.

Долю свободного объема растворителя рассчитывали согласно уравнению [15]

$$\left(\frac{V}{V_0} \right)^n - 1 = \frac{\alpha T}{3(1-\alpha T)}, \quad (8)$$

где V и V_0 — удельные объемы растворителя при температуре эксперимента и при 0 К соответственно; α — коэффициент температурного расширения растворителя. При наличии α и V для используемого растворителя находят V_0 , затем долю свободного объема растворителя: $(V - V_0)/V_0$.

На рис. 7 представлена концентрационная зависимость доли свободного объема исследованных ВПС — $f(T)$. Как видим, $f(T)$ колеблется в пределах 0,017—0,099 в зависимости от состава сеток в ВПС. Поскольку полиуретан и полиуретановый иономер находятся в высокоэластическом состоянии при температуре эксперимента, полученная величина находится в пределах реального. Концентрационная зависимость доли свободного объема носит немонотонный характер. При малых долях иономера в полиуретане, а также при небольших количествах полиуретана в иономере $f(T)$ ВПС меньше аддитивной величины. При средних составах ВПС характеризуются повышенной долей свободного объема. Такой ход кривой можно рассматривать с позиции совместности сеток в ВПС. Сравнивая концентрационные зависимости доли свободного объема и свободной энергии смешения сеток (рис. 3), можно отметить два общих экстремума на этих кривых — минимум при малых долях иономера в ВПС и максимум при средних составах, т. е. область совместности характеризуется пониженной долей свободного объема, а область наибольшего расслоения системы обладает избыточным свободным объемом. Однако при этом остается невыясненным происхождение минимума на кривой $f(T)$ при малых количествах полиуретана в иономере.

Можно предполагать, что в несовместимой системе происходит перераспределение свободного объема — концентрация избыточного свободного объема в переходных слоях и ассоциация компонентов в фазовых включениях, что мы наблюдали при исследовании других ВПС [5]. При этом в полиуретановом иономере, обладающем специфическими ионными центрами, возможно образование ионных ассоциатов [16] и таким образом создание фиксированной структуры. В конкуренции двух процессов — фазового расслоения и описанной ассоциации — можно искать причину возникновения второго минимума на концентрационной зависимости доли свободного объема ВПС.

Таким образом, полученные результаты показали, что ВПС, состоящая из двух сеток аналогичной природы, термодинамически несовместима. Наибольшее расслоение наблюдали при средних составах ВПС. Фазовое расслоение сопровождается образованием переходных слоев, обладающих избыточным свободным объемом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилов В. В., Карабанова Л. В., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А. 1978, т. 20, № 3, с. 643.
2. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 6, с. 1359.
3. Липатов Ю. С., Бабич В. Ф., Карабанова Л. В., Коржук Н. И., Сергеева Л. М. Докл. УССР. Серия Б, 1976, № 1, с. 39.
4. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1073.
5. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Игнатова Т. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 637.
6. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Храмова Т. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 46.
7. Rembaum A. Adv. Urethane Sci. and Technol., 1973, v. 2, p. 109.
8. Rembaum A., Baumgarter W., Eisenberg A. J. Polymer. Sci. B, 1968, v. 6, p. 159.
9. Kishimoto A., Fugita H. J. Phys. Chem., 1960, v. 65, p. 594.
10. Bearman R. I. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1961.
11. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2690.
12. Кудаев В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974, с. 10.
13. Fugita H. F., Kishimoto A. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 424.
14. Fugita H. F. Fortsch. Hoch. Fortsch., 1961, v. 3, p. 3.
15. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Химия, 1965, с. 530.
16. Lorenz O., Haulena F., Kleborn D. Angew. Makromolek. Chem., 1973, v. 33, № 483, p. 159.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10.IX.1980

STUDY OF SORPTION AND DIFFUSION IN INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS ON THE BASIS OF POLYURETHANE AND POLYURETHANE IONOMER

*Lipatov Yu. S., Karabanova L. V., Sergeeva L. M.,
Goritschko E. Ya.*

Summary

The IPN on the basis of polyurethane and polyurethane ionomer have been synthesized. The sorption of benzene vapors on these systems was studied. The mixing free energy, coefficients of solvent diffusion in networks, the fraction of the free volume of the system with various components ratios were calculated. The uncompatibility of polyurethane and polyurethane ionomer practically in all the range of compositions was shown. The non-monotone change of the free volume fraction with the components concentration was found.
