

фактами возрастания в их присутствии крупномасштабной подвижности сегментального типа.

Обсуждаемый механизм характерен для любых низкомолекулярных жидкостей независимо от характера их действия (антипластифицирующего или пластифицирующего) на другие свойства полимера. Заметим, что аналогичным образом (но в разной степени) низкомолекулярные жидкости влияют на α -релаксационный процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dammont F. R., Kwei T. K. *Polymer Sci.* A-2, 1967, № 15, p. 761.
2. Олейник Э. Ф., Руднев С. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2482.
3. Hata N., Yamauchi R., Kumanatani J. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1973, v. 17, № 7, p. 2173..
4. Хозин В. Г., Султанов Р. М., Прохорова Н. С. *Механика полимеров*, 1975, № 2, с. 218.
5. Bohn L. *Kunststoffe*, 1963, v. 53, № 11, p. 826.
6. Pezzin G., Ajroldi G., Garbuglio C. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1967, v. 11, № 12, p. 2553.
7. Robeson L. M., Faucher I. A. *J. Polymer Sci. B*, 1969, № 21, p. 35.
8. Wyzgorski M. G., Yeh G. S. *J. Polymer J.*, 1973, v. 4, № 1, p. 29.
9. Штаркман Б. П. *Пластификация поливинилхлорида*. М.: Химия, 1975, с. 248.
10. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А., Прокопьев В. П., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2293.
11. Гурман И. М., Гриневская Л. А., Гринева Н. С., Храмова Т. С., Фрейдин А. С., Шолохова А. В., Брандман Г. С., Акугин М. С., Шабадаш А. М., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 14, с. 1803.
12. Hata N., Kumanatani J. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1977, v. 21, № 5, p. 125.
13. Анискина Т. А., Смирнов Ю. Н., Штейнберг В. Г., Розенберг В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2528.
14. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
25.IX.1982.

УДК 541.64:536.7

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СМЕШЕНИЯ С ВОДОЙ ОЛИГООКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ

Медведь З. Н., Петрова Н. И., Тараканов О. Г.

Смеси олигооксипропиленполиолов (ОПП) с водой являются компонентами реакционных систем для получения пенополиуретанмочевин, физико-химические свойства которых зависят от распределения мочевинных групп в сополимере, а последнее обусловлено распределением воды в олигоэфирах. Между тем в литературе практически отсутствуют сообщения об изучении термодинамических функций смешения ОПП с водой, особенно полиолов повышенной функциональности. Такие олигоэфиры применяются на практике для получения жестких пеноматериалов. Объектами изучения в работах [1, 2] были единичные образцы олигооксипропилендиолов (ОПД).

Цель данной работы — изучение термодинамических функций смешения и расчет параметра взаимодействия с водой ОПД с $M=310, 620, 1020$ и олигооксипропилентриола (ОПТ) с $M=920$, содержание гидроксильных групп в котором равнялось их содержанию в диоле с $M=620$.

На рис. 1 представлены зависимости относительного давления паров воды от концентрации олигоэфиров. Как видно из рисунка, область низких концентраций олигоэфиров характеризуется положительными отклонениями давления пара от идеальности. С увеличением молекулярной массы ОПД положительные отклонения наблюдаются до все больших содержаний олигоэфира в растворе и для ОПД с $M=1020$ они имеют место при любых концентрациях олигоэфира. Область высоких концентраций олигоэфиров, как правило, характеризуется отрицательными отклонениями дав-

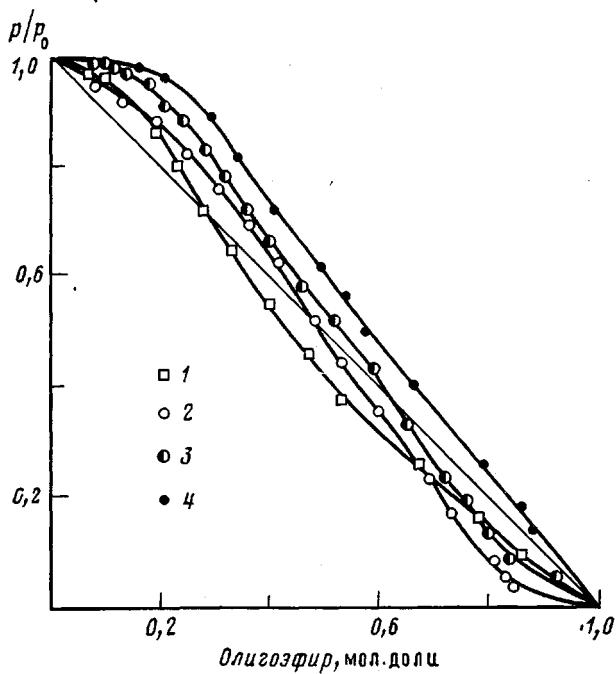


Рис. 1. Характер изменения относительного давления паров воды при 298 К над растворами ОПТ (1) и ОПД с $M=310$ (2), 620 (3) и 1020 (4)

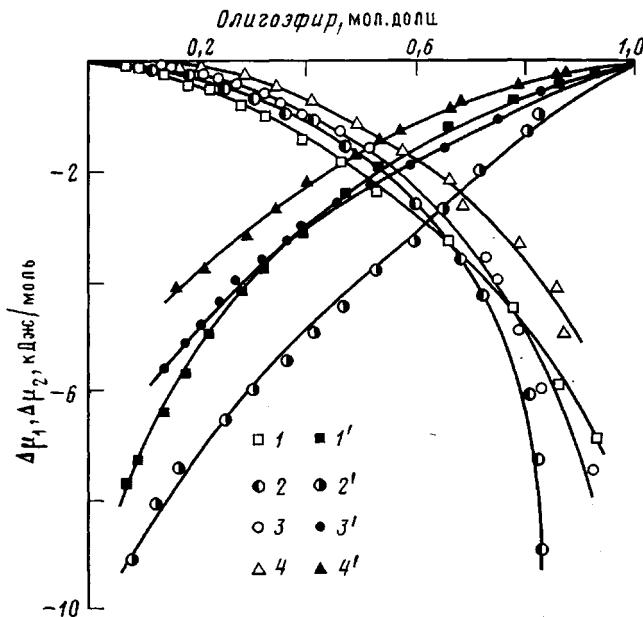


Рис. 2. Изменение химических потенциалов воды (1–4) и олигоэфиров (1'–4') при смешении с водой. Здесь и на рис. 3: 1, 1' – ОПТ, 2–4, 2'–4' – ОПД с $M=310$ (2, 2'), 620 (3, 3') и 1020 (4, 4')

ления пара воды от идеальности, в случае низкомолекулярного диола ($M=310$) и ОПТ отрицательные отклонения от идеальности наблюдаются в области высоких и средних концентраций. Приведенные на рис. 2 изменения химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$ и олигоэфиров $\Delta\mu_2$ при их смешении показывают, что сродство между компонентами уменьшается

с увеличением ММ олигоэфиров (уменьшение абсолютных значений $\Delta\mu$). Обращает на себя внимание, что изменения химического потенциала воды, и особенно олигоэфира, при растворении ОПТ происходят в соответствии с содержанием в нем OH-групп, а не с величиной ММ, т. е. эти изменения примерно такие же, как для диола с $M=620$, имеющего одинаковое с ОПТ содержание гидроксильных групп. Смеси изученных олигоэфиров с водой термодинамически устойчивы: значения изменений средних свободных энергий смешения Δg^m отрицательны (рис. 3). Устойчивость систем уменьшается с увеличением ММ олигоэфиров, о чем свидетельствует уменьшение абсолютных величин Δg^m от 3,0 до 1,5 кДж/моль смеси при увеличении ММ от 310 до 1020 и появление положительных значений избыточной свободной энергии смешения Δg^E в области низких

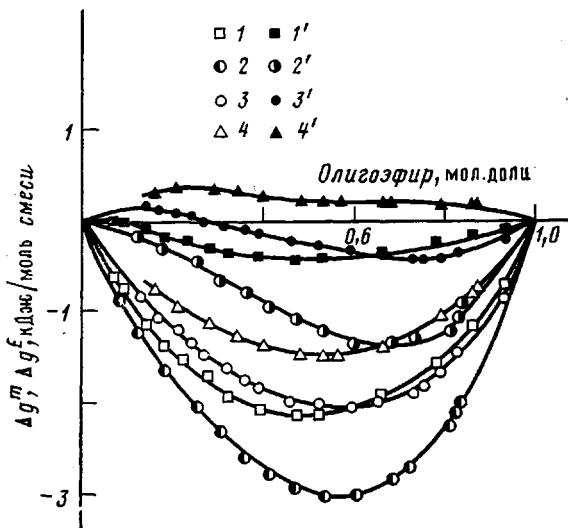


Рис. 3. Концентрационные зависимости средних (1-4) и избыточных (1'-4') свободных энергий смешения олигоэфиров с водой

концентраций ОПД с $M=620$ и при любых концентрациях ОПД с $M=1020$. Положительные значения Δg^E обусловлены уменьшением энтропии смешения при низких концентрациях ОПТ и изученных ОПД (рис. 4, кривые 1, 2), причиной которого является снижение подвижности молекул воды за счет увеличения прочности водородных связей под действием олигоэфиров. Структурирующее влияние неэлектролитов при растворении в воде известно для низкомолекулярных соединений [3], оно наблюдается также в случае ОПД с $M=500$ [4]. Из результатов данной работы следует, что эта особенность характерна для всех ОПП в области низких концентраций их водных растворов. О преимущественном образовании гомо-, а не гетероассоциатов в растворах олигоэфиров свидетельствует также резкая асимметричность кривых $\Delta h=f(c)$, усиливающаяся с увеличением молекулярной массы ОПД, причем максимум тепловыделения также приходится на область низких концентраций олигоэфиров в воде (рис. 4, кривые 5 и 6). Энталпии смешения находятся в соответствии с содержанием гидроксильных групп в олигоэфирах, а не с их ММ. Так, ОПТ с $M=920$ и ОПД с $M=620$, имеющие практически равное содержание гидроксильных групп, характеризуются близкими значениями энталпий смешения. В работе [5] установлено, что нижняя критическая температура растворения ОПП различной функциональности в воде линейно зависит от содержания в них гидроксильных групп, т. е. главным образом определяется

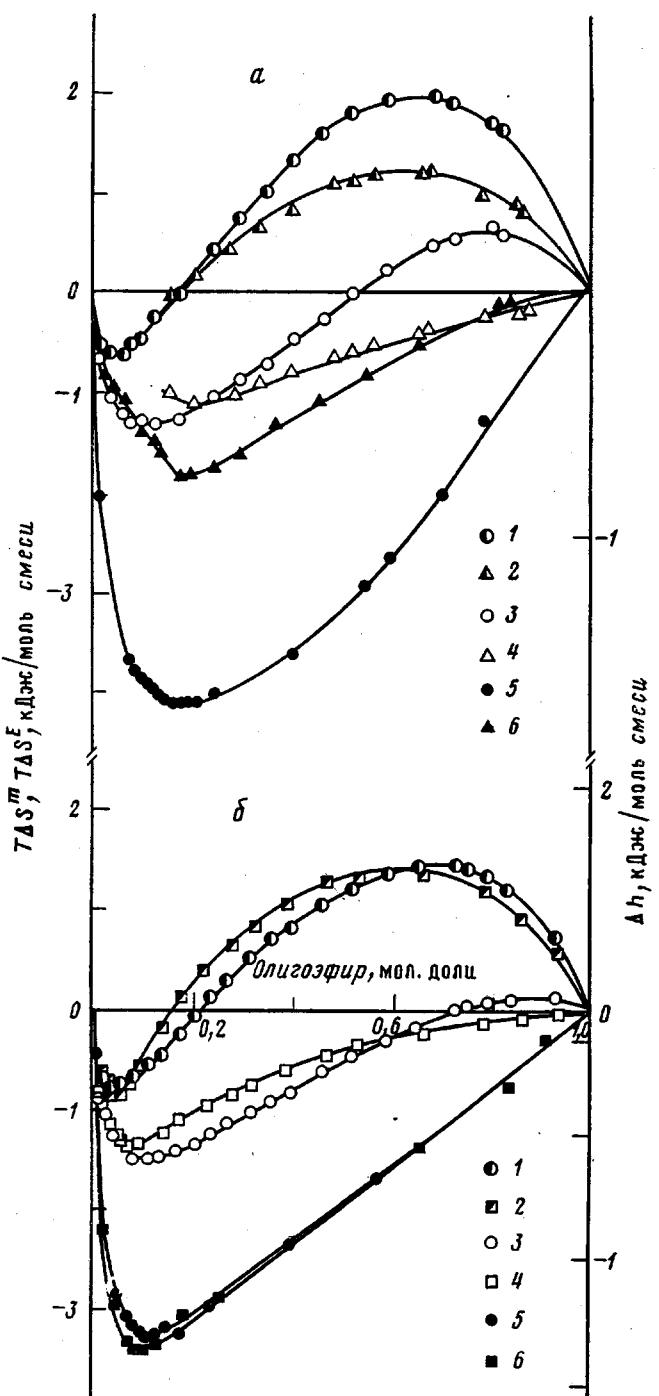


Рис. 4. Концентрационные зависимости средних (1, 2) и избыточных энтропий (3, 4), а также энталпий (5, 6) смеси ОПД и ОПТ с водой. *α* — ОПД с $M=310$ (1, 3, 5) и 1020 (2, 4, 6); *β* — ОПД с $M=620$ (1, 3, 5) и ОПТ с $M=920$ (2, 4, 6)

энергетическим фактором. В то же время энтропия смешения зависит от функциональности олигоэфиров, это отражается на величинах средней и избыточной свободной энергии смешения. Наличие линейного участка на кривой $T\Delta S^m=f(c)$ в области средних концентраций свидетельствует о микрогетерогенности растворов. Сродство между растворителем и полимером или качество растворителя по отношению к полимеру может быть оценено с помощью параметра взаимодействия χ . Величины χ , рассчитанные для изученных нами систем, приведены на рис. 5, из которого следует, что значения χ положительны и достаточно высоки. В работе [6] рассчитан параметр взаимодействия для водных растворов олигооксиэти-

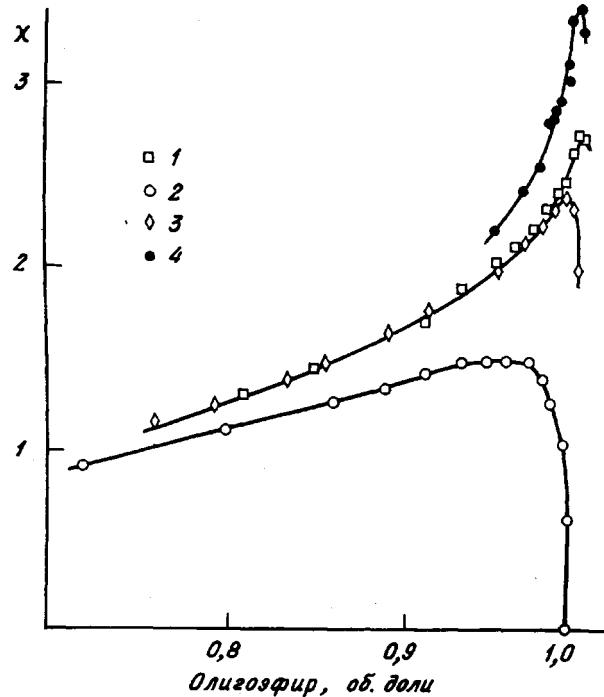


Рис. 5. Зависимость параметра взаимодействия χ от объемной доли олигоэфиров в воде. Обозначения те же, что и на рис. 1

ленгликолей с $M=335-4150$. Его значения находятся в пределах 0,5–0,7. Для системы вода – полиоксиэтиленгликоль с $M=5000$ [2] значения χ также положительны и возрастают с увеличением объемной доли полимера φ_2 от 0,4 при $\varphi_2=0,25$ до 0,75 при $\varphi_2=0,66$ и затем более резко до 1,24 при $\varphi_2=0,9$. Известно, что в олигооксиэтиленполиолах при смешении с водой гидратируются как концевые гидроксильные группы, так и простые эфирные связи [7], и нижние критические температуры растворения в этих системах высоки. Так, например, нижняя критическая температура растворения для водного раствора полиоксиэтиленгликоля с $M=5000$ составляет 120° , а с $M=3000-170^\circ$ [2]. Если принять во внимание плохую совместимость с водой изученных ОПП, смешивающихся с H_2O главным образом за счет наличия концевых OH-групп [5], то полученные большие значения параметра взаимодействия можно расценить как подтверждение факта низкого сродства растворителя (воды) к олигоэфирам. Однако представления теории Флори – Хаггинса, справедливые для неполярных полимеров большой ММ в неполярных растворителях, нельзя применять для растворов олигомеров в такой полярной жидкости, как вода, и полученные значения χ для олигооксиэтилен- и олигооксипропиленполиолов только качественно отражают интенсивность взаимодействия в этих системах.

ОПД и ОПТ синтезировали полиприсоединением по анионному механизму окиси пропилена к 1,2-пропиленгликолю, или глицерину соответственно. Олигомеры характеризовались узким ММР (по данным ГПХ) и практически не содержали примесей другой функциональности (по данным тонкослойной бумажной хроматографии) [5]. ММ рассчитывали исходя из содержания концевых гидроксильных групп, которое определяли по методике [8]. Их значения и содержание ОН-групп (в скобках) составляли 310 (10,97%), 620 (5,48%), 1020 (3,33%) для ОПД и 920 (5,54%) для ОПТ. Очистка и подготовка олигогифиров к опыту, методики определения давления пара и энталпий смешения изложены в работе [4]. Для расчета химического потенциала воды использовали уравнение $\Delta\mu_1 = -RT \ln f/f_0$, где R – газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; f и f_0 – фугитивность паров воды над раствором и чистой воды. Фугитивность рассчитывали из относительного давления паров воды над растворами олигогифиров по формуле [9]: $\ln(f/f_0) = \ln(p/p_0) + X(1-p/p_0)$, где $X = -[(\beta - v_1)p]/RT$, p и p_0 – давление паров воды над раствором и чистой воды, Па; β – второй вириальный коэффициент паров воды, л/моль [10]; v_1 – мольный объем воды, л/моль. Изменение химического потенциала олигогифира рассчитывали из $\Delta\mu_1$ по уравнению Гиббса – Дюгема. Методика расчетов $\Delta\mu_2$ и средней свободной энергии смешения не отличалась от описанной в работах [1, 11]. Величину $T\Delta S^m$ определяли по формуле $T\Delta S^m = \Delta h^m - \Delta g^m$. Избыточные термодинамические функции смешения представляли собой разницу между реальными величинами и рассчитанными из предположения об идеальности растворов. Параметр взаимодействия определяли по формуле, приведенной в работе [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Кузнецов В. Н., Плюснина Т. А., Солдатов В. В., Цилипоткина М. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 1991.
2. Malcolm G. N., Rowlinson J. S. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, № 7, p. 921.
3. Наверухин Ю. И., Рогов Е. А. Успехи химии, 1971, т. 40, № 3, с. 369.
4. Медведев З. Н., Петрова Н. И., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 674.
5. Билимова Е. С., Гладковский Г. А., Голубев В. М., Медведев З. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2240.
6. Lakhpal M. L., Chhina K. S., Sharma S. C. Indian J. Chem., 1968, v. 6, № 9, p. 475.
7. Зинченко В. Д., Манк В. В., Мусеев В. А., Овечаренко Ф. Д. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 1, с. 44.
8. ГОСТ 25261-82 (СТ СЭВ 2978-81).
9. Moore W. R., Shuttleworth R. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 2, p. 733.
10. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. М.-Л.: Наука, 1966, с. 70.
11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
10.X.1982

УДК 541.64:539.2:543.422.27

СВЯЗЬ КОНСТАНТ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СПИН-МЕЧЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ

Лифшиц М. И., Комаров Е. В.

Изучение связи молекулярных свойств полимерных систем с параметрами магнитного резонанса является актуальной задачей физики макромолекул. Нами получено соотношение, связывающее параметры ЭПР спин-меченой полимерной сетки с ее молекулярными параметрами, а именно: константы сверхтонкой структуры с густотой сетки и термодинамической гибкостью полимерных цепочек. Рассмотрим метку, жестко связанную с полимерной цепочкой, без вращения вокруг связи, соединяющей метку с макромолекулой. Это означает, что движение метки происходит только совместно с движением сегментов цепочки, соединяющей узлы сетки. Для спищих полимеров модель сегмента, совершающего изотропное броуновское вращение не пригодна [1], так как без разрыва узлов сетки полимерная цепочка не может принять всех направлений в пространстве. Следовательно, движение сегментов макромолекулы, включенной своими