

УДК 541.64:532.72

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ  
В ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТКАХ НА ОСНОВЕ  
ТРЕХМЕРНОГО ПОЛИУРЕТАНА И ЛИНЕЙНОГО ИОНОМЕРА**

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

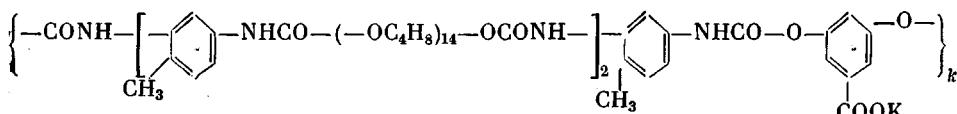
Получены полувзаимопроникающие полимерные сетки на основе трехмерного полиуретана и линейного иономера. Исследована сорбция паров бензола в полученных системах. Рассчитаны свободная энергия смешения полиуретана и иономера при образовании полувзаимопроникающих сеток, коэффициенты диффузии растворителя в системах, доля свободного объема сеток при различных соотношениях компонентов. Показано, что трехмерный полиуретан и линейный иономер термодинамически несовместимы во всей области концентраций полувзаимопроникающих сеток. Максимальная несовместимость наблюдается в области малых добавок полиуретана в иономере, что связано с самоассоциацией ионных центров в последнем. Фазовое расслоение сопровождается образованием переходной области, где концентрируется избыточный свободный объем.

Исследование физико-химических свойств взаимопроникающих полимерных сеток на основе компонентов различной химической природы [1–6] позволило выяснить ряд важных закономерностей формирования взаимопроникающих сеток, их термодинамических свойств, особенностей формирования гетерогенной структуры.

В последнее время получен новый тип взаимопроникающих сеток – системы, где один из компонентов содержит ионные центры. Наличие ионных центров вносит свои особенности в процессе формирования таких смесей [7]. Представляло интерес исследовать систему, где компонент линейной структуры содержит ионные центры. Отсутствие поперечных связей способно облегчить протекание процессов, характерных для иономеров, – ассоциацию ионных центров, специфические взаимодействия. Это должно оказаться на процессах структурообразования, термодинамике взаимодействия компонентов такой смеси.

Цель настоящей работы – получение полувзаимопроникающих сеток, линейный компонент которых содержит ионные центры, исследование термодинамической совместимости компонентов в такой смеси, диффузии низкомолекулярных веществ в системе.

Полувзаимопроникающие сетки получали одновременным формированием трехмерного полиуретана и линейного иономера из общего растворителя – ДМФ. Для получения полиуретана использовали аддукт trimетилолпропана с толуилендиозианатом и полиокситетраметилен с *M*-1000. Иономер синтезировали на основе калиевой соли диоксибензойной кислоты, 2,4-толуилендиозианата и полиокситетраметиена с *M*-1000. Соотношение толуилендиозианата и полиокситетраметиена при синтезе составляло 3 : 2. Синтезированный иономер имел следующее строение:



Форполимер полиуретана смешивали с раствором иономера в ДМФ и отливали пленки на лавсане. Пленки сушили в вакууме и отверждали при 80° в течение

48 ч. Исследовали образцы полувзаимопроникающих сеток с различным весовым соотношением, составляющим от 0 до 100% иономера.

Сорбцию бензола получеными полувзаимопроникающими сетками изучали на вакуумных весах Мак-Бена с молибденовыми спиралями чувствительностью 3–4 мг/мм при 303 К. Коэффициенты диффузии при различном содержании растворителя в системе определяли, используя интервальную методику сорбции [8]. Коэффициенты взаимодиффузии  $D_v$  рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых сорбции по уравнению

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

где  $M_t$  и  $M_\infty$  – количества растворителя, сорбированного пленкой полимера толщиной  $l$  к моменту времени  $t$  и в состоянии сорбционного равновесия соответственно. Коэффициент самодиффузии  $D^*$  бензола определяли по уравнению [9]

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

где  $\varphi$  – объемная доля растворителя;  $a$  – активность растворителя, равная его относительному давлению пара в сорбционной ячейке.

На рис. 1 представлены типичные изотермы сорбции бензола образцами индивидуальной сетки полиуретана, линейного иономера и полувзаимопроникающих сеток различных составов. Как видно, изотерма линейного иономера расположена выше, чем изотерма полиуретана. При этом оба индивидуальных компонента находятся при температуре эксперимента в высокоэластическом состоянии. Известно [10], что сорбционная способность трехмерных высокоэластических полимеров меньше, чем линейных, и убывает с увеличением количества поперечных связей.

Изотермы для образцов полувзаимопроникающих сеток лежат выше изотерм для индивидуальных компонентов. Такое расположение изотерм на качественном уровне свидетельствует о несовместимости компонентов, составляющих сетку.

Полученные изотермы сорбции дали возможность провести расчеты термодинамических параметров, позволяющих судить о термодинамическом сродстве растворителя к полимерам и о термодинамической совместимости компонентов в сетках.

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 бензола,  $p/p_0$  – относительное давление пара растворителя над раствором.

При определении изменения парциальной свободной энергии индивидуальных компонентов и сеток  $\Delta\mu_2$  исходили 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 как описано в работе [11].

Среднюю свободную энергию смешения индивидуальных компонентов и образцов взаимопроникающих сеток с растворителем 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  $\Delta g^m$  для исследованных систем. Как видно, все зависимости  $\Delta g^m = f(w_2)$  вогнуты, т. е.  $\frac{\partial^2 \Delta g^m}{\partial w_2^2} > 0$ .

Это свидетельствует о том, что изученные системы полиуретан – растворитель, иономер – растворитель и полувзаимопроникающие сетки – рас-

Рис. 1. Изотермы сорбции бензола при 303 К полиуретаном (1), иономером (2), образцами полузаимопроникающих сеток, содержащих 10 (3), 30 (4), 70 (5) и 98% иономера по весу (6)

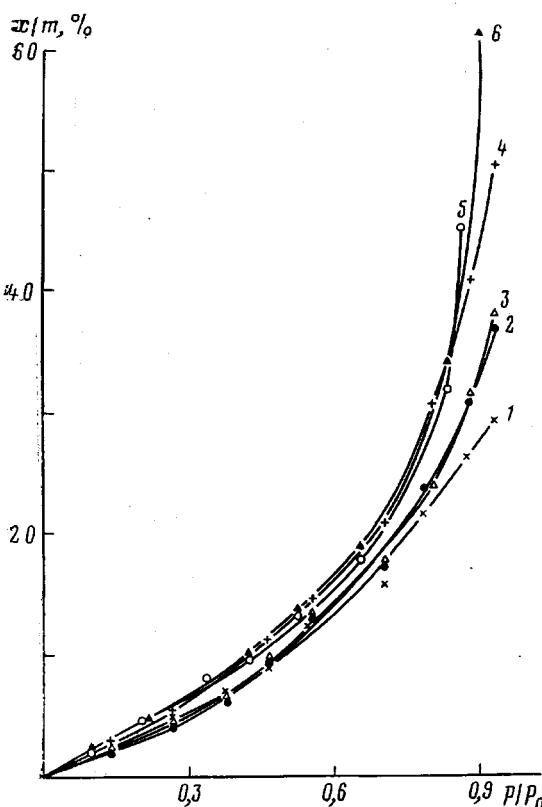


Рис. 1

Рис. 2. Концентрационная зависимость свободной энергии смешения в системе полимер – растворитель для полиуретана (1), линейного иономера (2), образцов полузаимопроникающих сеток, содержащих 10 (3), 20 (4), 40 (5), 50 (6), 80 (7), 90 (8), 96 (9) и 98% иономера (10)

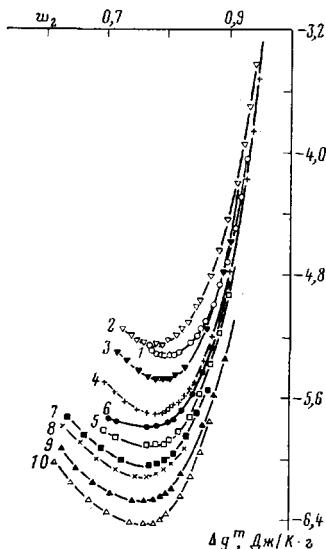


Рис. 2

творитель термодинамически устойчивы [12]. При этом средство бензола к полиуретану и иономеру (кривые 1, 2) отличается незначительно. Для полузаимопроникающих сеток с ростом содержания иономера в системе величина  $\Delta g^m$  становится все более отрицательной, т. е. средство бензола к сеткам больше, чем к индивидуальным компонентам, и с увеличением содержания иономера система полузаимопроникающая сетка – растворитель становится все более термодинамически стабильной. Это может быть связано с более рыхлой упаковкой сеток по сравнению с индивидуальными компонентами, с избыточным свободным объемом в смесях, о чем свидетельствуют данные, приведенные ниже.

На основании концентрационных зависимостей средней свободной энергии смешения растворителя с индивидуальными компонентами и с полузаимопроникающими сетками, согласно работе [12], мы рассчитали свободную энергию смешения полиуретана и линейного иономера при образовании сеток.

Как видно из рис. 3, свободная энергия смешения  $\Delta g_x$  трехмерного полиуретана и линейного иономера во всем диапазоне составов полузаимопроникающих сеток положительна, т. е. система термодинамически несовместима. При этом несовместимость в сетках усиливается с увеличением доли иономера. Особенность данной системы – наличие резкого максимума на концентрационной кривой свободной энергии смешения в области малых добавок полиуретана в иономер.

Во взаимопроникающих полимерных сетках, в частности на основе полиуретана и полиуретанакрилата, полиуретана и трехмерного иономера, исследованных нами ранее [6, 7], наблюдали обратную картину: обла-

Рис. 3 Концентрационная зависимость свободной энергии смешения  $\Delta g_x$  полиуретана (ПУ) и линейного иономера (И)

Рис. 4. Кинетические кривые интервальной сорбции бензола в полиуретане (а), линейном иономере (б) и в образцах полувзаимопроникающих сеток (в), содержащих равные количества компонентов. Интервалы относительных давлений паров бензола: 0,0–0,14 (1), 0,14–0,27 (2), 0,27–0,38 (3), 0,38–0,47 (4), 0,47–0,55 (5), 0,55–0,71 (6), 0,71–0,79 (7), 0,79–0,92 (8)

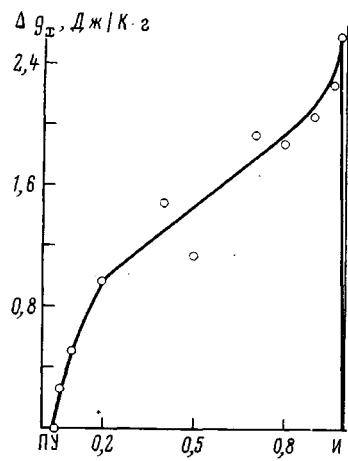


Рис. 3

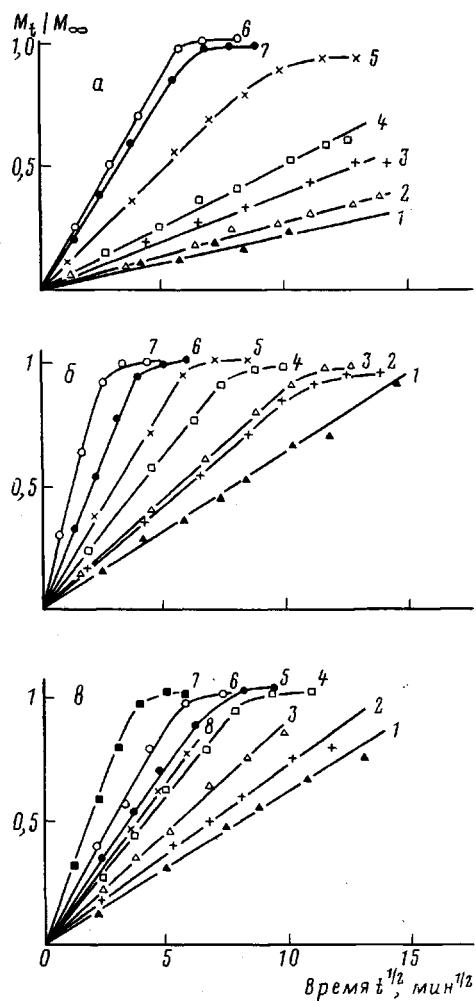


Рис. 4

сти малых добавок компонентов отличались термодинамической совместностью или резким снижением степени фазового расслоения. Следует, однако, учесть, что в данном случае система состоит из трехмерного полиуретана и линейного иономера, содержащего ионные группы солевого типа. В ряде работ на основании анализа результатов исследования ионогенных полимеров аналогичного типа был сделан вывод об образовании ассоциатов ионогенных групп и кластеров [13–15]. Способность иономера к самоассоциации будет существенно влиять на картину микрофазового разделения в полувзаимопроникающих сетках. При введении небольших количеств полиуретана в иономер, по-видимому, происходит резкое увеличение степени ассоциации иономера. Следует учесть, что полиуретан при его небольших добавках, по всей вероятности, не может образовать сплошную сетку по причинам, рассмотренным ранее [16, 17], а будет скорее диффузно распределен в объеме иономера. Введение полиуретана инициирует активный процесс самоассоциации иономера. При этом отсутствует сплошная трехмерная структура полиуретана, которая могла бы препятствовать этому процессу. Самоассоциация иономера облегчается также отсутствием трехмерной структуры в нем, что способствует в большей мере проявлению подвижности сегментов и образованию ассоциатов ионных групп. Процесс самоассоциации иономера, по-видимому, усиливает процесс микрофазового разделения в полувзаимопроникающих сетках. В результате наблюдается максимум в области малых добавок полиуретана на концентрационной зависимости свободной энергии смешения компонентов.

**Зависимость коэффициентов диффузии  $D(0, T)$  и плотности образцов от состава образцов взаимопроникающих сеток**

Состав образца, %	$D(0, T)$ , см <sup>2</sup> /с	$d$ , г/см <sup>3</sup>	Состав образца, %	$D(0, T)$ , см <sup>2</sup> /с	$d$ , г/см <sup>3</sup>
Полиуретан 100	$9,8 \cdot 10^{-10}$	1,166	40	$2,4 \cdot 10^{-8}$	1,128
Иономер 100	$3,1 \cdot 10^{-8}$	1,099	50	$1,8 \cdot 10^{-8}$	1,117
4	$3,4 \cdot 10^{-9}$	1,151	70	$3,2 \cdot 10^{-8}$	1,101
6	$6,2 \cdot 10^{-9}$	1,146	80	$2,3 \cdot 10^{-8}$	1,107
10	$8,5 \cdot 10^{-9}$	1,147	90	$2,3 \cdot 10^{-8}$	1,098
20	$9,0 \cdot 10^{-9}$	1,132	96	$2,8 \cdot 10^{-8}$	1,105
30	$8,4 \cdot 10^{-9}$	1,133			

При малых добавках иономера в полиуретане и при средних концентрациях полувзаимопроникающих сеток параллельно с процессом самоассоциации ионных центров иономера идет процесс формирования трехмерной структуры полиуретана, что лимитирует образование ассоциатов. Можно полагать, что условия фазового разделения в этой области полузаимопроникающих сеток близки к условиям во взаимопроникающих сетках, изученных нами ранее [3–5].

Таким образом, использование в качестве одного из компонентов взаимопроникающих сеток полимера линейного строения, содержащего ионные центры, приводит к усилиению процессов фазового разделения в системе, которому способствует параллельный процесс ассоциации ионных центров иономера.

На рис. 4 приведены кинетические кривые сорбции бензола в исследованных полимерах и сетках. Кинетические кривые получены по интервальной методике сорбции. Как видно, скорость сорбции в иономере намного выше, чем в полиуретане. В сетках, содержащих 50% иономера, скорость сорбции сравнима со скоростью в чистом иономере. Все кинетические кривые имеют продолжительные линейные участки, за пределами которых они плавно перегибаются. По классификации Кишимото и Фуджиты [18], сорбцию бензола при 303 К полиуретаном, иономером и образцами полузаимопроникающих сеток можно отнести к нормальному типу. Следовательно, коэффициент диффузии в таких системах зависит только от концентрации.

По линейным участкам кинетических кривых были рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии  $D_v$  для полиуретана, иономера и образцов сеток, содержащих различные количества компонентов (рис. 5). Как видно, коэффициенты взаимодиффузии изменяются с концентрацией растворителя по кривым с максимумом, положение которого зависит от состава сеток. При этом для индивидуального полиуретана и полузаимопроникающих сеток, содержащих небольшие количества иономера, максимумы сдвинуты в сторону ординат полимера. При увеличении количества иономера в сетках максимумы смещаются в сторону большего содержания растворителя.

В таблице представлены коэффициенты диффузии, экстраполированные к нулевой концентрации растворителя  $D(0, T)$ . Как видно, коэффициент диффузии в полиуретане на два порядка ниже, чем в линейном иономере. Для образцов полузаимопроникающих сеток с ростом содержания иономера значения коэффициентов  $D(0, T)$  возрастают. В этой же таблице приведены плотности индивидуальных компонентов и образцов: сеток, определенные гидростатическим методом. Можно видеть, что коэффициент диффузии  $D(0, T)$  закономерно возрастает с уменьшением плотности образцов сеток.

Для количественной обработки данных по диффузии бензола мы воспользовались теорией свободного объема [18, 19]. В изотермических условиях изменение коэффициента самодиффузии растворителя описывается уравнением Фуджиты

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

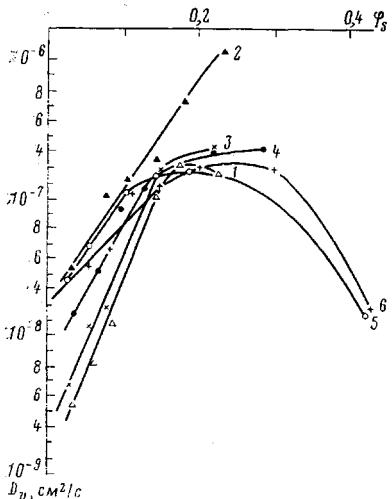


Рис. 5

Рис. 5. Концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии  $D_v$  в полиуретане (1), иономере (2), образцах полувзаимопроникающих сеток, содержащих 4 (3), 30 (4), 80 (5) и 96% иономера (6)

Рис. 6. Зависимость доли свободного объема образцов полувзаимопроникающих сеток  $f_p(T)$  от состава компонентов

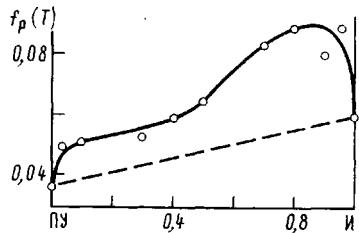


Рис. 6

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, характеризующая данную пару полимер — растворитель;  $\beta$  — 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). Значение  $D^*$  определяли согласно уравнению (2), величину  $D^*(0, T)$  находили экстраполяцией зависимости  $D^*=f(\varphi_s)$  в точку  $\varphi_s=0$ .

Экспериментальные данные представляли графически, воспользовавшись уравнением Фуджиты, записанным в виде

$$\frac{1}{\lg \frac{D^*}{D^*(0, T)}} = \frac{2,3f(T)}{\beta} + \frac{2,3f^2(T)}{\beta B} \cdot \varphi_s^{-1} \quad (7)$$

#### Зависимости

$$1 / \left[ \lg \frac{D^*}{D^*(0, T)} \right] - \varphi_s^{-1}$$

удовлетворительно укладываются на прямые, что служит критерием применимости модели свободного объема [18].

Такое представление экспериментальных данных позволяет определить долю свободного объема индивидуальных компонентов и сеток. Отношение тангенса угла наклона прямых к отрезку, отсекаемому на оси ординат, дает величину  $f(T)/\beta(T)$ . При этом  $\beta(T)=f_s(T)-f_p(T)$ .

Таким образом, зная долю свободного объема растворителя при температуре  $T$ , можно определить долю свободного объема полимера  $f_p(T)$ . Долю свободного объема растворителя рассчитывали по методике работы [7].

На рис. 6 представлена концентрационная зависимость доли свободного объема исследованных полувзаимопроникающих сеток. Как видно, доля свободного объема в полувзаимопроникающих сетках выше аддитивной величины во всем диапазоне составов. При этом в области малых добавок полиуретана в иономере наблюдается максимум доли свободного объема. Сравнивая изменение свободной энергии смешения компонентов в сетках (рис. 3) и долю свободного объема в этой системе (рис. 6), можно отметить, что обе величины изменяются симбатично. Таким образом, область наибольшего расслоения системы отличается максимальным избыточным свободным объемом.

Аналогичную физическую картину наблюдали ранее для исследованных взаимопроникающих сеток [7]. В несовместимой системе происходит

перераспределение свободного объема — концентрация избыточного свободного объема в переходных слоях и ассоциация компонентов в фазовых включениях. Для данной полувзаимопроникающей сетки к этому процессу добавляется самоассоциация ионных центров линейного иономера. Именно в той области концентраций, где самоассоциация облегчена, наблюдается резкое фазовое расслоение и максимальный избыточный объем в системе.

Таким образом, полученные результаты показали, что полувзаимопроникающая сетка, состоящая из трехмерного полиуретана и линейного иономера, термодинамически несовместима. Наибольшее расслоение наблюдается в области малых добавок полиуретана в иономере, что связано с самоассоциацией ионных центров солевого типа в последнем. Фазовое расслоение сопровождается образованием переходной области, где концентрируется избыточный свободный объем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979, с. 156.
2. Sperling L. H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. N. Y.—L.: Plenum Press, 1980, p. 261.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1359.
4. Липатов Ю. С., Бабич В. Ф., Карабанова Л. В., Коржук Н. И., Сергеева Л. М. Докл. АН УССР. Б, 1976, № 1, с. 39.
5. Липатов Ю. С., Несторов 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. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 110.
8. Kisimoto A., Fujita H. J. Phys. Chem., 1960, v. 65, № 5, p. 594.
9. Bearman R. J. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 11, p. 1961.
10. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968, с. 536.
11. Тагер А. А., Дульцева Л. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 853.
12. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12 с. 2690.
13. Macknight W. J., Gaggart W. P., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 45, p. 113.
14. Eisenberg A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 45, p. 99.
15. Curtis L., Marx F., Canfield M. Macromolekules, 1973, v. 6, № 3, p. 344.
16. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 303.
17. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 11, с. 1985.
18. Fujita H. F., Kisimoto A. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 447, p. 424.
19. Fujita H. F. Fortsch. Hochpol.-Fortsch., 1961, v. 3, № 1, p. 1.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
21.III.1983

#### STUDY OF SORPTION AND DIFFUSION IN SEMIINTERPENETRATING NETWORKS ON THE BASIS OF THREE-DIMENSIONAL POLYURETHANE AND LINEAR IONOMER

*Lipatov Yu. S., Karabanova L. V., Sergeeva L. M.,  
Gorichko E. Ya., Skiba S. I.*

#### Summary

Semiinterpenetrating polymer networks on the basis of three-dimensional polyurethane and linear ionomer have been synthesized. Sorption of benzene vapors in these systems has been studied. Free energy of mixing of components at formation of semi-interpenetrating networks, coefficients of diffusion of a solvent in systems, the fraction of the free volume of networks at various ratios of components are calculated. The components are shown to be incompatible thermodynamically in all the region of concentrations of semiinterpenetrating networks. The maximal incompatibility is observed in the region of small additives of polyurethane in ionomer, because of selfassocation of ionic centres in the ionomer. The phase separation is accompanied by formation of transitional region with concentrated excess free volume.