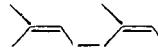


В табл. 2 приведены средние по этим трем сигналам величины мольной доли изопрена для каждого образца; эти значения хорошо согласуются с данными о составе, полученными по олефиновым сигналам спектров ^1H и ^{13}C , а также с вычисленными по сигналам алифатической области по формуле (1).

Диадное распределение звеньев в исследованных образцах рассчитано следующим способом. Обозначим доли соответствующих диад [ИИ] — доля диад , [ИБ]+[БИ] — доля диад  , [ББ] — доля диад .

Они связаны с удельными площадями сигналов спектра соотношениями

$$\begin{aligned} [\text{ИИ}] &= S_1 + S_6 \\ [\text{ИБ}] + [\text{БИ}] &= S_2 + S_3 + S_4 + S_5 \\ [\text{ББ}] &= S_9 \end{aligned} \quad (2)$$

В предположении бернуллиевской статистики роста цепи сополимера [5] доли диад можно определить из данных по составу

$$\begin{aligned} ([\text{ИИ}]) &= [\text{И}]^2 \\ ([\text{ИБ}] + [\text{БИ}]) &= 2[\text{Б}][\text{И}] \\ ([\text{ББ}]) &= [\text{Б}]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Рассчитанные величины хорошо совпадают с полученными по формулам (2) (табл. 2).

Состав сополимера и состав исходной мономерной смеси совпадают в пределах погрешности эксперимента (рис. 2). Результаты свидетельствуют о том, что в рассмотренном случае строение концевого звена макромолекулы не влияет на вероятность присоединения того или другого мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shen Z., Ouang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 12, p. 3345.
2. Lobach M. I., Poletayeva I. A., Khachaturov A. S., Druz N. N., Kormer V. A. Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1196.
3. Xie D., Xiao Y. Gaofenxi Tongxun, 1982, № 3, p. 202.
4. Полянский В. И. В кн.: Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения/Под ред. Соколова С. В. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983, с. 71.
5. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 167.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
28.I.1986

УДК 541.64:536.7:539.3

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ В НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**
Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Крюков В. Н.

В последние годы выполнено большое количество работ по построению и изучению диаграмм фазового состояния пластифицированных полимеров. Эти диаграммы являются основой для выбора предельно допустимых содержаний пластификатора в полимерных материалах, сохраняю-

щих устойчивость в заданном температурном диапазоне. Однако, принимая во внимание реальные условия эксплуатации полимерных материалов, следует учитывать, что свободная энергия системы и, следовательно, ее устойчивость являются функцией не только температуры и состава, но также зависят от внешних воздействий, оказываемых на систему, в частности механических напряжений. С практической точки зрения наибольший интерес представляют два крайних случая влияния напряженно-деформированного состояния на термодинамическую устойчивость — всестороннее сжатие и одноосное растяжение. Анализ случаев потери устойчивости системы при всестороннем сжатии при условии возможности выделения жидкой фазы пластификатора в зону, не находящуюся под действием напряжений, достаточно ясен. Процесс выжимания пластификатора (обратный осмос) описывается известным уравнением

$$\Delta\mu_1 = -\pi\bar{V}_1, \quad (1)$$

где $\Delta\mu_1$ — изменение химического потенциала пластификатора в системе, π — осмотическое давление, \bar{V}_1 — парциальный мольный объем пластификатора. Выделение свободного пластификатора из системы возможно при внешнем давлении $p > \pi$.

Влияние растяжения на термодинамическую устойчивость набухших вулканизатов каучуков впервые было рассмотрено Флори [1], показавшим, что одноосное растяжение обусловливает дополнительное поглощение растворителя вулканизатом. Указанный эффект рассматривался как результат компенсации внешней растягивающей нагрузкой внутренней сжимающей эластической силы, препятствующей набуханию сшитого полимера в растворителе. К аналогичным результатам привело термодинамическое рассмотрение изменения набухания при растяжении полимерных гелей [2]. В то же время в работе [3] показано, что ориентационные эффекты должны приводить к расширению области несовместимости на диаграмме фазового состояния системы.

Изменение свободной энергии системы ΔG по отношению к непластифицированному и недеформированному состоянию может быть представлено в виде

$$\Delta G = \Delta G_{cm} + \Delta G_{el}, \quad (2)$$

где ΔG_{cm} — изменение свободной энергии при смешении, ΔG_{el} — изменение свободной энергии при деформировании. Если деформированная силой f система находится в равновесии с фазой индивидуального пластификатора, то

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial\Delta G}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j} = 0 \quad (3)$$

(n_1 — концентрация пластификатора).

Дифференцируя уравнение (2) с учетом выражения (3) получаем

$$\left(\frac{\partial\Delta G_{cm}}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j} = - \left(\frac{\partial\Delta G_{el}}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j}$$

Поскольку $dG_{el} = f dL$ (dL — изменение длины),

$$\Delta\mu_1 = -f \left(\frac{\partial L}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j} \quad (4)$$

Если процесс ведется при $L = \text{const}$, соотношение (4) принимает вид

$$\Delta\mu_1 = -L \left(\frac{\partial f}{\partial n_1} \right)_{p,T,L,n_j} \quad (5)$$

Следует отметить, что полученные выражения (4) и (5) по своей форме аналогичны известному уравнению (1) для осмотического давления. Действительно, при замене силы f на напряжение $\sigma = f/S$ (S — пло-

щадь) получаем

$$\Delta\mu_1 = -f \left(\frac{\partial L}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j} = -\sigma S \left(\frac{\partial L}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_j,\sigma} = -\sigma \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j,\sigma} = -\sigma \bar{V}_i,$$

где \bar{V}_i — парциальный мольный объем пластификатора в деформируемой системе при $\sigma=\text{const}$.

Анализ уравнений (4) и (5) показывает, что если $\left(\frac{\partial L}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j} > 0$ или $\left(\frac{\partial f}{\partial n_1} \right)_{p,T,L,n_j} > 0$, то $\Delta\mu_1 < 0$, т. е. растяжение должно приводить к повышению термодинамической устойчивости. Если знак указанных производных отрицателен, растяжение должно уменьшать устойчивость, поскольку $\Delta\mu_1 > 0$.

По своему физическому смыслу величина $\left(\frac{\partial L}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j}$ есть изменение размеров системы (или составляющих ее макромолекул) в направлении действия силы f при введении в систему бесконечно малого количества пластификатора dn_1 . Для гибкоцепных полимеров, макромолекулы которых имеют свернутые конформации, как в недеформированном виде, так и в области умеренных степеней деформации величина $\left(\frac{\partial L}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j} > 0$, так как при введении в систему пластификатора остается возможность для увеличения размеров молекулы в любых направлениях, в том числе и в направлении ориентации. Иная картина должна иметь место для жесткоцепных или сильно ориентированных гибкоцепных макромолекул. В этом случае введение пластификатора возможно лишь при образовании более свернутых форм макромолекул, что соответствует условию $\left(\frac{\partial L}{\partial n_1} \right)_{p,T,f,n_j} < 0$ и ухудшению термодинамической устойчивости.

Проверкой сформулированных критериев устойчивости в напряженно-деформированном состоянии могут служить эксперименты по изучению устойчивости в одноосно-растянутом состоянии типичных гибкоцепных (дивинильный каучук СКД) и жесткоцепных (нитрат целлюлозы) пластифицированных полимеров.

Образцы отверженного пластифицированного каучука СКД (1,4-цикло-полибутидан), $M_n=3 \cdot 10^5$) получали вулканизацией хиноловым эфиром ЭХ-1 (10% к массе каучука) при 70° в течение 10 сут. В качестве пластификатора использовали трансформаторное масло. Пленки нитрата целлю-

**Влияние содержания пластификатора в системе
нитрат целлюлозы — ДОФ на величину изменения
химического потенциала ($\alpha=1,8$; 60°)**

[ДОФ], вес. %	Изменение $-\Delta\mu_1$, Дж/моль	
	расчет по уравнению (5)	эксперимент по методу [4]
55	1200	1350
60	500	510
65	60	40

лозы ($11,6\% N$, $M_v=7,5 \cdot 10^4$), пластифицированные диоктилфталатом (ДОФ), получали совместная компоненты в общем растворителе (ацетон) с последующим удалением растворителя в вакууме. Остаточное содержание растворителя в пленках не превышало 0,5%.

Ниже представлены результаты влияния растягивающих напряжений на равновесную степень набухания вулканизованного каучука в транс-

форматорном масле Q (исходное содержание пластификатора — 80 вес. %).

$\alpha = L_k / L_0$	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
$Q_{\max}, \%$	400	510	530	535	550

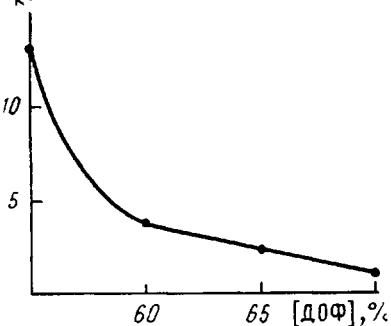
Из полученных данных видно, что растягивающие напряжения в интервале относительных деформаций 0–40% повышают термодинамическое средство пластификатора к гибкоцепному полимеру. В данной серии экспериментов в связи с разрушением образцов, находящихся под действием долговременной нагрузки, не удалось обнаружить ожидаемый эффект снижения устойчивости системы при более высоких деформациях, приводящих к ориентации макромолекулярных цепей и снижению энтропии. Этот эффект ярко проявляется в случае деформации пластифицированного жесткоцепного полимера нитрата целлюлозы.

Процесс потери устойчивости в системе нитрат целлюлозы — ДОФ исследовали путем фоторегистрации фазового расслоения с использованием микроскопа МБИ-6 с помощью приставки, позволяющей проводить деформирование образца в различных режимах нагружения. Одноосное растяжение пленок нитрат целлюлозы — ДОФ вызывает фазовое расслоение, проявляющееся в выделении капель пластификатора на поверхности образца. Выделение пластификатора при деформации исследованных систем является обратимым и может быть воспроизведено многократно при проведении циклов нагружение — разгрузение. Появление фазы свободного пластификатора происходит при определенном значении напряжения и степени деформирования, зависящем от содержания пластификатора в системе. На рисунке показана зависимость величины критического напряжения, вызывающего фазовое расслоение, от содержания пластификатора в системе.

В таблице приведены результаты расчета изменения химического потенциала $\Delta\mu_i$, проведенного с использованием уравнения (5) и данных рисунка. Здесь же представлены результаты определения $\Delta\mu_i$ независимым экспериментальным методом, основанным на измерении давления пара пластификатора над системой [4].

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений $\Delta\mu_i$ дает вполне удовлетворительное совпадение результатов, что подтверждает справедливость уравнений (4) и (5) и в то же время указывает на возможность расчета величины термодинамического средства компонентов по данным об условиях фазового расслоения при одноосной деформации.

Таким образом, в зависимости от свойств полимерной системы и вида напряженного состояния возможно как ухудшение, так и улучшение термодинамической устойчивости пластифицированных полимеров, что необходимо учитывать при обосновании выбора допустимых количеств пластификаторов в полимерных материалах, эксплуатирующихся в напряженно-деформированном состоянии. Увеличение термодинамической устойчивости при действии одноосных растягивающих нагрузок, очевидно, типично для случая деформирования пластифицированных сшитых полимеров. В этих случаях уменьшение энтропийной составляющей свободной энергии системы в результате набухания сетчатого полимера частично компенсируется эффектом снятия внутренних напряжений с той части полимерных цепей, направление которых не совпадает с направлением действия внешней силы. Изменение термодинамического средства компонентов



Зависимость критического напряжения в системе нитрат целлюлозы — ДОФ от содержания пластификатора. $\alpha=1,8; 60^\circ$

в материалах, находящихся в сложнонапряженном деформированном состоянии, может приводить к возникновению градиента химических потенциалов в материале и, как следствие, к перераспределению пластификатора, а в предельном случае к выделению пластификатора в виде свободной фазы. Предложенные критерии устойчивости системы в напряженном состоянии (уравнений (4) и (5)) могут быть использованы для прогнозирования влияния напряжений на термодинамическую устойчивость и расчета величины термодинамического сродства пластификатора к полимеру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J., Rehner J. Jr. J. Chem. Phys., 1944, v. 12, p. 412.
2. Borchard W. Ber. Bunsenges phys. Chemie, 1977, B. 81, № 10, S. 989.
3. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихман В. Д., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 113.
4. Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Шнеерсон Р. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2351.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по защите металлов
от коррозии

Поступила в редакцию
4.II.1986.

УДК 541.64:539.2

ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ИЗ ОЛИГОМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ

Головко Л. И., Румянцев Л. Ю.

Формирование сетчатых ПУ широко исследовано из олигомер-мономерных систем типа макродиизоцианат — триметилолпропан, олигоэфиргликоль — мономерный изоцианат [1, 2], а также из среднеконцентрированных и разбавленных растворов олигомер-олигомерных систем при высоких температурах [3]. Реакции уретанообразования в таких системах на начальных стадиях подчиняются обычным кинетическим закономерностям. Однако изменение концентрации растворов или температуры может отразиться на механизме процесса формирования и структуре отверженного полимера [4].

Цель работы — исследование отверждения сетчатых ПУ из высококонцентрированных растворов олигомер-олигомерных систем при комнатной температуре.

Формирование ПУ изучали из композиций на основе полиизоцианатного аддукта 2,4- и 2,6-толуилендизоцианата с триметилолпропаном (ПИА) и бифункциональных олигоэфиров (ОЭ) различной химической природы — полиоксипропиленгликоля (ПОПГ), полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ), сополимера ТГФ с окисью пропилена (ТГФ — ОП) в присутствии триметилолпропана (ТМП) и без него. ММ образцов ПИА составляла 880, а ОЭ — 1000, концентрация раствора исходных реагентов в бутилацетате — 90%, температура отверждения — 298 K, соотношение NCO : OH = 1 или 2, соотношение ОЭ : ТМП = 1. Кинетику процесса контролировали по расходу групп NCO объемным химическим анализом. О структуре отверженных ПУ судили по изменению удельного объема и теплоемкости в зависимости от температуры.

Расчет кинетических параметров показал, что в концентрированных растворах реакционноспособных олигомеров процесс описывается уравнением реакции первого порядка от начальных до высоких (70%) конверсий групп NCO. При этом значения рассчитанных констант скорости k для всех исследованных композиций, как видно из таблицы, практически