

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА
И ПОЛИЭФИРАКРИЛАТА**

Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М.,
Горбач Л. А., Скиба С. И.

Получение полимерных материалов на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) — перспективный способ варьирования их физико-механических характеристик в широких пределах, так как позволяет использовать одновременно несколько трехмерных полимеров с различными свойствами [1, 2]. Особенность ВПС заключается в том, что процессы разделения фаз протекают в результате их формирования из однофазной системы. Однако в ходе отверждения вследствие возникновения термодинамической несовместимости образующихся ВМС начинаются процессы микрофазового разделения [3]. В связи с этим возникает необходимость получения сведений об изменении термодинамической совместимости компонентов и термодинамической устойчивости систем типа ВПС.

Данное сообщение посвящено результатам исследования термодинамической устойчивости ВПС на основе ПУ и полиэфиракрилата (ПЭА), изучению влияния совместного отверждения компонентов на эффективную плотность сетки одного из них.

Исследовали ПУ, ПЭА и ВПС на их основе. Для синтеза ПУ использовали аддукт триметилолпропана с толуилендиизоцианатом и полиокситетраметилен с $M=1\cdot 10^3$. ПЭА получали отверждением олигоэфиракрилата три(оксиэтилен)- α,ω -диметилакрилата по радикальному механизму в присутствии инициатора — ДАК. Предварительно ОЭА вакуумировали в течение 8 ч для удаления летучих примесей и очищали, пропуская через колонку с окисью алюминия. ВПС получали методом одновременного отверждения. Формирование сеток проводили при 353 К в вакууме.

Для полученных образцов ВПС определяли плотность методом гидростатического взвешивания в изооктане и температурную зависимость равновесного набухания в толуоле для определения константы Флори — Хаггинаса и эффективной плотности узлов ПУ сетки в ВПС.

Сорбцию паров хлороформа индивидуальными сетками и ВПС изучали при 303 К с помощью вакуумной установки Мак-Бена с молибденовыми спиральюми чувствительностью 3–4 мг/мм.

На рис. 1 (кривая 1) приведена концентрационная зависимость плотности ВПС на основе ПУ и ПЭА. Как видим, плотность полученных ВПС существенно ниже аддитивных величин практически во всем диапазоне составов, за исключением области малых добавок ПЭА в системе. ВПС со столь аномально пониженной плотностью по сравнению с аддитивной мы наблюдаем впервые. Как правило, для ВПС различных типов наблюдали увеличение плотности или ее аддитивное изменение [1, 2]. Только для некоторых систем (на основе полибутиадиенстиrolа и ПУ, ПУ и сополимера стирола с дивинилбензолом) было отмечено некоторое снижение плотности [4, 5]. Одной из причин этого может быть изменение эффективной плотности сшивания сеток в ВПС по сравнению с величинами эффективной плотности для индивидуальных сеток. Для проверки этого предположения провели оценку эффективной плотности узлов в сетке v_e/V одной из составляющих — ПУ в ВПС. С этой целью был подобран растворитель, в котором набухал только ПУ. Таким растворителем оказался толуол. ПЭА по отношению к толуолу абсолютно инертен. Это дало возможность оценить изменение эффективной плотности сшивания ПУ в ВПС в зависимости от состава сеток по методу Флори [6]. Константу Флори — Хаггинаса ψ определяли по температурной зависимости V_2 — объемной доли полимера в равновесно набухшем образце. Вычисленная величина параметра

взаимодействия ПУ с толуолом составляет 0,73 и находится в согласии с данными, приведенными в работе [7].

Результаты определения эффективной плотности узлов ПУ сетки в ВПС v_e/V приведены на рис. 1 (кривая 2). Как видно, v_e/V ПУ в ВПС ниже, чем индивидуального ПУ, и уменьшается с увеличением доли ПЭА в системе.

Снижение эффективной плотности узлов в ВПС другой природы (на основе ПУ и сополимера стирола с дивинилбензолом) наблюдали ранее [5]. Однако там нам удалось оценить общую плотность узлов, вносимую первой и второй сеткой, здесь же впервые оценили плотность узлов одной сетки, сформированной в присутствии другой. Как видно из рис. 1, формирование ПУ в присутствии ПЭА приводит к получению ПУ-сетки с меньшим количеством узлов.

В рассматриваемой системе скорость формирования составляющих сеток неодинакова. Так, ОЭА в присутствии инициатора радикальной полимеризации отверждается гораздо раньше [8] ПУ. Таким образом, можно говорить о том, что формирование ПУ происходит в присутствии жесткой сетки ПЭА, и полученные результаты рассматривать на основе представлений о структуре наполненных полимеров [9]. Так же как и в наполненном полимере, в ПУ, формирующемся в присутствии ПЭА, возможно появление дефектов в сетке благодаря уменьшению количества химических узлов и появлению свободных концов в сетке, а также изменению доли физических связей [10].

Причина пониженной плотности ВПС по сравнению с аддитивной величиной может заключаться также в термодинамике взаимодействия компонентов при формировании системы, которая в конечном счете определяет структуру и свойства ВПС. С целью изучения термодинамики взаимодействия исследовали сорбцию паров хлороформа индивидуальными компонентами и ВПС.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции ПУ, ПЭА и ВПС нескольких составов. Изотермы для ВПС других составов имели аналогичный вид. Как видно, сорбционная способность компонентов ВПС существенно отличается: сорбция хлороформа ПУ (кривая 1) в 3 раза выше, чем сорбция ОЭА (кривая 2). Изотерма сорбции хлороформа ОЭА имеет вид, типичный для изотерм стеклообразных полимеров. Изотерма для ПУ носит S-образный характер, что типично для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Изотермы сорбции для ВПС (рис. 2, кривые 3–6) расположены между изотермами индивидуальных компонентов, что на качественном уровне может свидетельствовать о несовместимости компонентов при формировании взаимопроникающих сеток, а также о более рыхлой упаковке ВПС в сравнении с составляющими сетками.

Применение термодинамических методов к исследованию сорбции паров растворителей позволяет оценить ряд характеристик систем на количественном уровне.

На основе экспериментальных изотерм сорбции определяли изменение парциальной свободной энергии хлороформа $\Delta\mu_1$ по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{1}{M} RT \ln P/P_0,$$

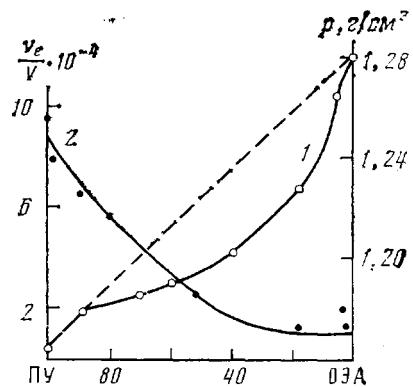


Рис. 1. Изменение плотности ρ образцов (1) и эффективной плотности сетки ПУ v_e/V в ВПС (2) в зависимости от состава сеток. Штриховая линия — аддитивные значения плотности

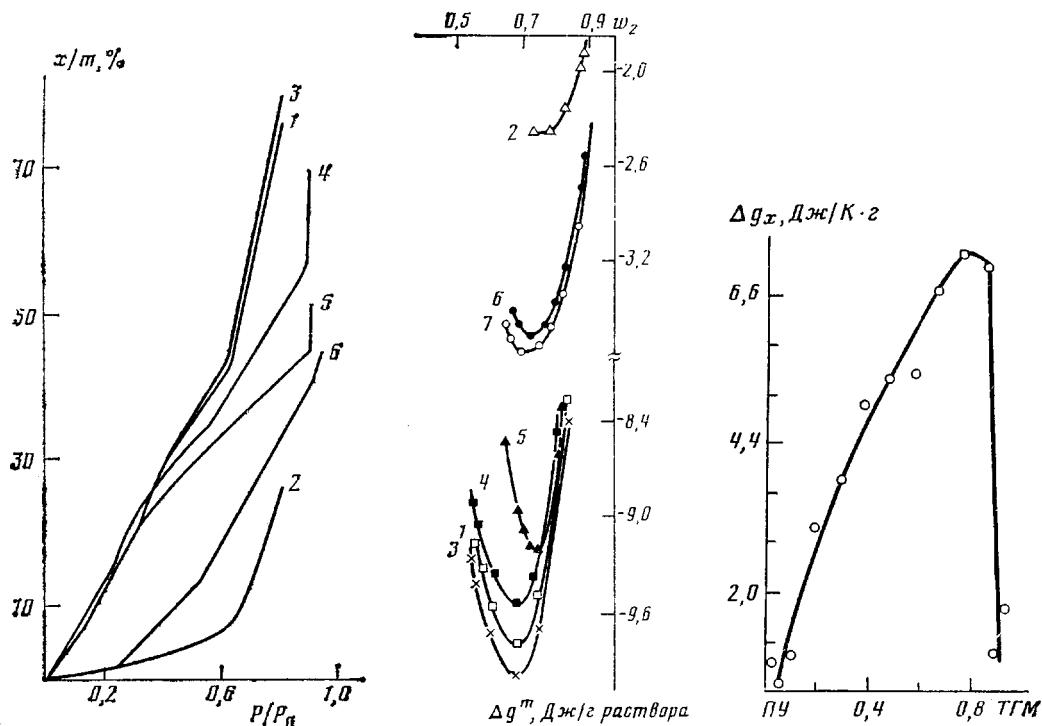


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы сорбции паров хлороформа при 303 К ПУ (1), ОЭА (2), ВПС, содержащими 2 (3), 50 (4), 70 (5) и 92% ОЭА (6)

Рис. 3. Концентрационная зависимость свободной энергии смешения в системе полимер – растворитель для ПУ (1), ПЭА (2), ВПС, содержащих 2 (3), 30 (4), 80 (5), 92 (6) и 95% ПЭА (7)

Рис. 4. Концентрационная зависимость свободной энергии смешения ПУ и ПЭА при образовании ВПС

где M – ММ растворителя; P/P_0 – относительное давление пара растворителя над системой полимер – растворитель.

Изменение парциальной свободной энергии индивидуальных компонентов и ВПС при сорбции $\Delta\mu_2$ определяли согласно уравнению Гиббса – Дюгема

$$w_1 \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial w_1} + w_2 \frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial w_1} = 0,$$

где w_1 и w_2 – весовые доли растворителя и полимера (индивидуальных сеток или ВПС).

Среднюю свободную энергию смешения индивидуальных компонентов и ВПС с растворителем Δg^m для растворов разных концентраций получали по уравнению

$$\Delta g^m = w_1 \Delta\mu_1 + w_2 \Delta\mu_2$$

На рис. 3 приведены рассчитанные значения Δg^m индивидуальных компонентов и ВПС с растворителем. Как видно, все изученные системы ПУ – хлороформ, ПЭА – хлороформ, ВПС – хлороформ термодинамически устойчивы ($\frac{\partial^2 \Delta g^m}{\partial w_2^2} > 0$) [11]. При этом средство хлороформа к ПУ значительно выше, чем к ПЭА. Для ВПС с ростом доли ПЭА термодина-

мическая устойчивость системы полимерная смесь – растворитель уменьшается (значение Δg^m становится меньше). Однако даже для ВПС, содержащих 92–95% ПЭА, Δg^m по абсолютной величине вдвое больше, чем для индивидуального ПЭА. Это, вероятно, связано с более рыхлой упаковкой ВПС по сравнению с густосшитым ПЭА, что согласуется с изменением плотности системы (рис. 1, кривая 1).

На основании концентрационных зависимостей Δg^m растворителя с индивидуальными компонентами и с ВПС по циклам, предложенным Тагер [11], были рассчитаны значения свободной энергии смешения ПУ и ПЭА при образовании ВПС.

Как видно из рис. 4, свободная энергия смешения Δg_x ПУ и ПЭА во всем диапазоне составов ВПС положительна, т. е. система термодинамически несовместима. При этом максимум кривой смешен в область преимущественного содержания ПЭА. ВПС, содержащие 50–80% жесткого компонента, обладают наибольшей степенью термодинамической несовместимости. Особенностью исследованной системы являются также необычно высокие для ВПС положительные значения свободной энергии смешения. Если для ранее исследованных ВПС на основе ПУ и полиуретанакрилата [12], ПУ и полиуретанового иономера [13] свободная энергия смешения достигала значений 1,4–2,8 Дж/кг, то для ВПС на основе ПУ и ПЭА она составляет в максимуме 7,4 Дж/кг (рис. 4), т. е. это система с резкой степенью термодинамической несовместимости.

Однако несмотря на то что исследованные ВПС являются термодинамически неравновесными системами, кинетически это абсолютно стабильные системы. Как было показано [3], фазовое разделение в ВПС возникает уже на ранних стадиях синтеза вследствие термодинамической несовместимости образующихся высокомолекулярных компонентов системы. Однако в результате спшивания компонентов, протекающего параллельно, фазовое разделение не проходит до конца, т. е. не завершается выделением макрофаз чистых компонентов, а формируется микрогетерогенная структура ВПС, которая отличается частичной сегрегацией компонентов и наличием рыхлого переходного слоя с избыточным свободным объемом [14]. Это, т. е. соотношение степени сегрегации компонентов и избыточного свободного объема переходного слоя, может приводить к получению ВПС с пониженной относительно аддитивной плотностью (рис. 1).

ЛИТЕРАТУРА

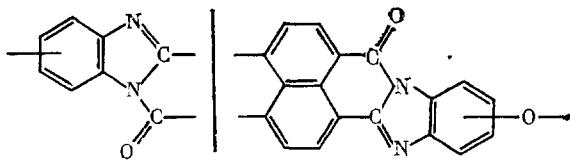
- Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979. 160 с.
- Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 328 с.
- Липатов Ю. С., Григорьева О. П., Коверник Г. П., Шилов В. В., Сергеева Л. Докл. АН УССР, 1984, т. 278, № 2, с. 409.
- Klempner D., Frisch H. L., Frisch K. C. J. Elastoplastics, 1971, v. 3, № 1, p. 2.
- Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Можжухина Л. В., Анухтина Н. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2290.
- Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press., 1953. 602 p.
- Сергеева Л. М., Липатов Ю. С., Билькевич И. И. В кн.: Синтез и физикохимия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1967, с. 131.
- Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.
- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 303 с.
- Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. 279 с.
- Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2690.
- Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Храмова Т. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 46.
- Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 110.

УДК 541.64:535.5:546.26

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н.,
Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Лекае Т. В.

Исследования конформационных свойств полинафтоиленбензимидазолов (НБИ) в 96%-ной H_2SO_4 методами поступательной диффузии и вискозиметрии показали [1], что молекулы этого полимера проявляют гидродинамические свойства, характерные для гибких макромолекулярных цепей, а повышенная длина сегмента Куна $A=50 \cdot 10^{-8}$ см по сравнению с типично гибкоцепочечными полимерами обусловлена только размерами мономерного звена. В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено ДЛП в сернокислотных растворах образцов НБИ со следующей структурой мономерного звена:



Кроме того, был изучен один образец, не содержащий кислородной связи между звеньями цепи.

Все образцы НБИ получены методом, описанным в работе [2]. Растворителем служила 96%-ная H_2SO_4 с вязкостью $\eta_0=22,24 \cdot 10^{-2}$ г·с⁻¹·см⁻¹, плотностью $\rho=1,835$ г·см⁻³ и показателем преломления $n=1,435$ при 21°. Использовали вискозиметр Ост瓦льда с временем течения раствора 67,8 с и градиентом скорости $g=53$ с⁻¹. Исследования ДЛП выполняли на установке с использованием модуляции эллиптической поляризации света и фотоэлектрической регистрации эффекта [3, 4]. Сернокислотные растворы НБИ имели темно-красный цвет, что затрудняло регистрацию двойного лучепреломления. В качестве источника света применяли He-Ne лазер ЛГ-75 с длиной волны $\lambda=6328 \cdot 10^{-8}$ см и мощностью излучения 25 мВт. Компенсатором служила слюдяная пластина с разностью фаз $\delta=(0,093 \pm 0,005) \cdot 2\pi$.

На рис. 1 представлены зависимости угла χ (где $\frac{\pi}{4} - \chi$ — угол образуемый

оптической осью раствора с направлением потока) от градиента скорости g для ряда образцов НБИ. Для высокомолекулярных образцов НБИ зависимости $\chi=f(g)$ имели нелинейный характер (рис. 1), поэтому начальные наклоны χ/g определяли в области минимально доступных градиентов скорости $g=(30-100)$ с⁻¹ и концентраций полимера $c=(3-0,3) \cdot 10^{-4}$ г·см⁻³. В то же время интервал используемых концентраций был ограничен сверху $c<5 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻³ из-за высокой поглощающей способности

растворов. По этой причине получить значения $\left[\frac{\chi}{g} \right] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\chi}{g} \right)$ для трех низ-

комолекулярных образцов НБИ, характеризуемых малой величиной ДЛП $[\chi]<30 \cdot 10^{-8}$ г⁻²·см⁴·с², не удалось. Использовали тефлоновый термостатируемый дина-