

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР Ю. С. ЛИПАТОВ, А. Е. НЕСТЕРОВ, Л. М. СЕРГЕЕВА,
Л. В. КАРАБАНОВА, Т. Д. ИГНАТОВА

**К ТЕРМОДИНАМИКЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК**

Смеси и сплавы полимеров в настоящее время приобретают важное значение при решении проблемы получения полимерных материалов с заданными свойствами. В этом отношении особенно большой интерес представляет синтез взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), являющихся системой, образованной при формировании одного сетчатого полимера в готовой матрице другого при условиях, когда химическое взаимодействие между сетками отсутствует. Несмотря на то, что синтезу и исследованию свойств ВПС посвящен ряд работ, механизм их формирования не изучен и совершенно не охарактеризованы термодинамические свойства таких систем. Между тем, термодинамическое взаимодействие между компонентами в смесях полимеров является основным фактором, определяющим совместимость компонентов и физико-химические свойства смеси.

В настоящей работе нами впервые проведена оценка термодинамических свойств ВПС, позволившая установить ряд неизвестных до настоящего времени особенностей их структуры. Для этой цели нами был использован метод обращенной газовой хроматографии ⁽¹⁾, позволяющий определить термодинамические параметры смещения и температуры физических переходов, связанные с изменениями в характере молекулярных движений.

Была исследована система, в которой сеткой-матрицей являлся спитый полиуретан (сетка 1), а второй сеткой, сформированной в матрице первого — трехмерный сополимер стирола с дивинилбензолом (сетка 2). Объекты исследования были получены следующим образом. На стеклянные шарики из раствора наносили компоненты 1 сетки (олигоэтиленгликольадипинат молекулярного веса 2000 + аддукт триметилпропана с толуилендиизоцианатом). После удаления растворителя при 80° С проводили реакцию сшивания и формирования 1 сетки-матрицы. Стеклообразные шарики с нанесенной на них первой сеткой погружали в смесь стирола с 2% дивинилбензола и 0,1% перекиси бензоила (по весу). После набухания в этой смеси первой сетки и удаления не проникших в матрицу компонентов проводили полимеризацию второй сетки при 80° С, в результате чего образовывалась ВПС ⁽²⁻⁴⁾. Газохроматографические эксперименты проводили по описанному нами методу ⁽⁵⁾.

На рис. 1 приведены зависимости удерживаемого объема от обратной температуры для ВПС разного состава, задаваемого при синтезе (соотношение сеток составляло: сетка 2/сетка 1=0,0104–0,58 по весу). Как видно из рис. 1, на зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ четко проявляются три температурных перехода. Первый переход, лежащий при температурах 35–50° С, обусловлен, в соответствии с данными работы ⁽⁶⁾, плавлением кристаллической фазы сетки-матрицы, в то время как температура третьего перехода при 90° С соответствует температуре стеклования трехмерного сополимера стирола с дивинилбензолом. Сохранение двух температурных переходов, присущих чистым компонентам, указывает на существование в системе двух независимых фаз, образованных двумя сетками, в соответствии

с представлениями, развитыми в (4). Однако для ВПС нами обнаружено существование еще одного температурного перехода в области 44–78° С, лежащей между температурными переходами составляющих сеток. Этот переход может быть обусловлен только возникновением переходной области, которая в данном случае может рассматриваться как третья независимая фаза. Образование переходного слоя в обычных смесях полимеров является, как известно (7), следствием локальной диффузии и сегментальной растворимости на границе раздела фаз. Между тем в большинстве

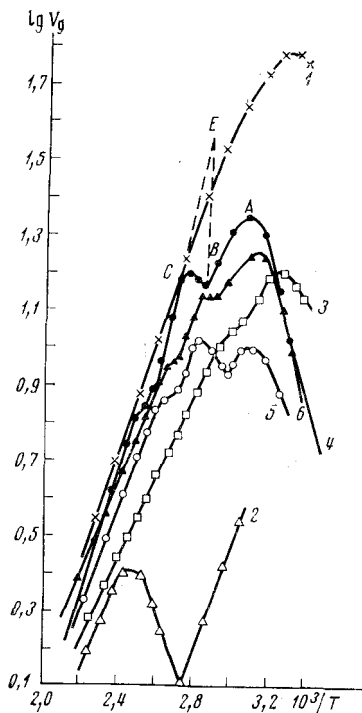


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg V_g$ от $1/T$ для первой сетки (1), второй сетки (2) и ВПС с содержанием 0,09 (3), 0,384 (4), 0,483 (5) и 0,567 (6) второй сетки по весу. Сорбат для первой сетки бензол, для остальных — ацетон

Рис. 2. Зависимость доли промежуточного слоя (1) и энтальпии смешения сеток (2) от содержания второй сетки в ВПС

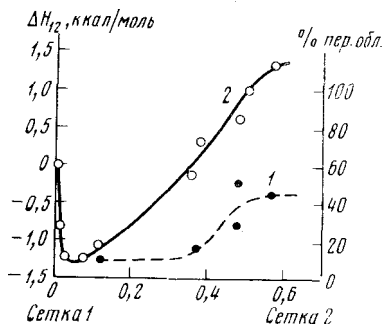


Рис. 2

смесей переходный слой не проявляется в виде третьей фазы, характеризующейся собственной температурой перехода. Образование же переходного слоя в ВПС было обнаружено в данной работе впервые и указывает на более сложный механизм формирования таких систем, чем обычно предполагается (2, 4), и на наличие определенных межфазных взаимодействий в пограничной области между двумя независимыми сетками. До сих пор, несмотря на важную роль, которую может играть переходный слой в обычных смесях, не было работ, где была бы проведена экспериментальная оценка доли компонентов, находящихся в этом слое. Применяя метод газовой хроматографии, нам удалось не только обнаружить существование переходной области в ВПС, но и оценить ее долю в общем объеме системы.

Для этого мы использовали метод, аналогичный предложенному в работе (8) для расчета степени кристалличности. Приняв, что ниже температуры перехода переходной области молекулы сорбата растворяются лишь расплавленной и, следовательно, аморфной первой сеткой и не проникают в переходную область и вторую сетку, долю переходной области в ВПС можно оценить из соотношения:

$$\% \text{ перех. обл.} = [1 - V_g(B)/V_g(E)] \cdot 100,$$

где $V_g(E)$ — суммарная величина удерживания сорбата расплавленной первой сеткой и промежуточной областью, а $V_g(B)$ — удерживание лишь расплавленной первой сеткой (см. рис. 1). Результаты расчетов приведе-

ны на рис. 2, 1. Как видно, с увеличением доли второй сетки возрастает доля переходной области, что подтверждает правильность рассмотрения такой системы как трехфазной.

Известно, что взаимодействие в смесях полимеров может быть охарактеризовано величиной энтальпии смешения и ее положительные значения указывают на термодинамическую несовместимость компонентов. Однако до сих пор не проводились оценки термодинамического взаимодействия в

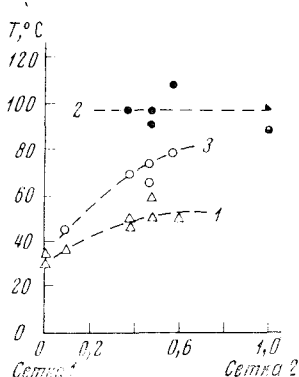


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры перехода первой сетки (1), второй сетки (2) и промежуточного слоя (3) от содержания второй сетки в ВПС

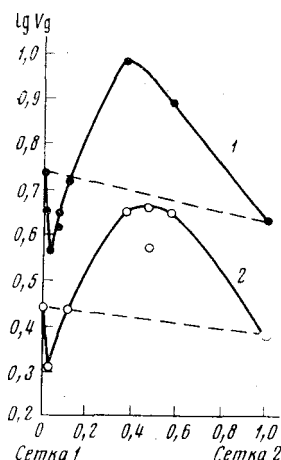


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg V_g$ бензола (1) и ацетона (2) образцами ВПС от содержания второй сетки в ВПС при 143°C . Пунктиром обозначены аддитивные значения $\lg V_g$

ВПС. Мы впервые рассчитали значения энтальпии смешения сеток, используя предложенное в работе (1) уравнение:

$$\Delta H_c = \sum_i x_i \Delta H_i - \Delta H_{12},$$

где ΔH_i — избыточная энтальпия смешения сорбата с i -й сеткой, ΔH_c — то же для сорбата с ВПС и ΔH_{12} — энтальпия смешения первой и второй сетки, x_i — весовая доля i -й сетки в ВПС. Данные расчетов приведены на рис. 2, кривая 2. Видно, что, несмотря на формирование монолитной системы, являющейся ВПС, две составляющие сетки термодинамически не совместимы и формирование ВПС как единой структуры есть результат механизма синтеза ВПС, определяющего «вынужденную» совместимость при отсутствии истинной термодинамической совместимости.

Из рис. 2 видно, что только в области малого содержания второй сетки наблюдается некоторое уменьшение энтальпии смешения и прохождение ее через минимум, которое может указывать на ограниченную совместимость, хотя и не является ее общим критерием (1, 9). Однако начиная с содержания 2-й сетки $\sim 0,3$ энтальпия смешения является положительной и ее значение возрастает с увеличением содержания второй сетки. Таким образом, увеличение несовместимости при увеличении содержания второй сетки сопровождается одновременно ростом доли переходной области, т. е. увеличением той пограничной между двумя сетками области, где собственно и проявляется термодинамическая несовместимость. Следовательно, по мере увеличения содержания второго компонента, увеличивается доля третьей фазы и общая гетерогенность системы, что находится в со-

гласии с результатами прямых электронно-микроскопических наблюдений структуры ВПС.

Интересно отметить также, что сама структура переходной области также претерпевает изменения по мере увеличения ее доли в системе. На рис. 3 показана зависимость температуры перехода этой области от ее доли, из которой видно, что эта температура возрастает симбатно росту энтальпии смещения (рис. 2) с увеличением доли второй сетки. В связи с этим существенно отметить, что величина удерживаемого объема с изменением состава ВПС изменяется немонокотонно (рис. 4). При малых содержаниях 2 сетки она меньше аддитивной. Начиная с области положительных значений энтальпии, удерживаемый объем становится выше аддитивного значения, что указывает на возникновение более рыхлой структуры переходного слоя по сравнению со структурами составляющих сеток. Эта рыхлость структуры является результатом увеличения несовместимости, приводящей, как было нами показано ранее ⁽¹⁾, к избыточной ассоциации компонент и увеличению свободного объема в межфазной области ⁽¹⁰⁾.

Само существование температуры переходной области, где собственно и реализуется несовместимость компонент, может быть связано с распадом межмолекулярных связей между сегментами разнородных сеток и проявлением молекулярной подвижности в переходном слое. Так как межмолекулярные связи с полиуретановой сеткой могут иметь разную природу ⁽⁶⁾, то этим может быть объяснен рост температуры перехода в межфазной области с изменением состава. Очевидно, что сам состав переходного слоя, судя по изменению энтальпии смещения, также непрерывно меняется.

Таким образом, нами впервые было установлено существование переходной области во взаимопроникающих полимерных сетках, оценена ее доля и избыточная энтальпия смещения в зависимости от состава, что может иметь существенное значение для понимания механизма формирования ВПС и описания их физико-химических свойств.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
11 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Нестеров, Ю. С. Лунатов, Высокомолек. соед., т. А16, 1918 (1974).
² D. Klempner, H. L. Frich, K. C. Frich, J. Elastoplast, v. 3, 2 (1971). ³ K. C. Frich, D. Klempner, T. Antczak, J. Appl. Polym. Sci., v. 18, 683 (1974). ⁴ V. Huelck, D. A. Tomas, L. H. Sperling, Macromolecules, v. 5, 340, 348 (1972). ⁵ А. Е. Нестеров, Ю. С. Лунатов, Высокомолек. соед., т. А15, 2601 (1973). ⁶ Ю. С. Лунатов, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Структура и свойства полиуретанов, Киев, 1970. ⁷ В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Колл. журн., т. 30, 255 (1968). ⁸ J. Guillet, A. Stein, Macromolecules, v. 3, 102 (1970). ⁹ P. Flory, B. Eichinger, R. Orwoll, Macromolecules, v. 1, 287 (1968). ¹⁰ Yu. S. Lipatov, Heterogen. in Polymers, 4 Discussion Conference on Macromolecules, IUPAC, 1974, L-15.