

УДК 678.01:53+678.664

ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Н. П. Анухтина, Е. Г. Эренбург, Л. Я. Рапопорт

Одним из методов оценки межмолекулярных сил в полимерах является изучение их взаимодействия с различными растворителями [1]. Следует указать, что полярные полимеры, ряд которых обладает к тому же специфическим межмолекулярным взаимодействием (водородные связи), очень мало изучены в этом отношении [2]. К такому типу полимеров относятся и полиуретаны различной структуры [3]. Изучение межмолекулярных взаимодействий в уретановых полимерах представляет особый интерес, так как межцепные силы оказывают большое влияние на физико-механические свойства [3]. За исключением работы Мангара [4], в которой приведены результаты определения плотности энергии когезии (далее п.э.к.) полиуретана неизвестной структуры, какие-либо данные по описываемому вопросу для этих полимеров в литературе отсутствуют.

В настоящей работе нами была предпринята попытка изучения зависимости степени набухания полиуретанов от природы растворителя, а также определены значения п.э.к. этих полимеров с различной структурой полиэфирного звена.

Экспериментальная часть

Исходными соединениями для синтеза уретановых полимеров являлись простые и сложные полиэфиры молекулярного веса ~2000 с концевыми гидроксильными группами: полиоксипропиленгликоль, полиокситетраметиленгликоль, полидизтиленадипинат.

Полиуретаны были получены одностадийным методом — взаимодействием указанных полиэфиров с толуилиен-2,4-диизоцианатом (2,4-тди) при молярном соотношении этих реагентов 1:1,3 и температурах 80—130°.

В ряде случаев при синтезе в качестве спивающего агента использовали глицерин в количестве 1—2% (от веса полиэфира), причем отношение суммарной концентрации гидроксильных групп к изоцианатным равнялось единице.

Полимеры получали в специальных герметичных формах в виде пленок толщиной 1—2 мм. Для определения степени равновесного набухания использовали весовой метод. Коэффициент набухания (Q) определяли как количество растворителя, поглощенного единицей объема полимера.

Параметры растворимости растворителей (δ_p) взяты из литературных данных [2, 5] или рассчитаны из соотношения:

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{v_1}}, \quad (1)$$

где ΔH — скрытая теплота парообразования, v_1 — молярный объем растворителя, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Величины ΔH (при 20°) были также взяты из литературы или вычислены из эмпирических уравнений по значениям температуры кипения [5, 6]:

$$\Delta H = 5,075 + 3,443 \cdot t_{\text{кип}} \cdot 10^{-2} + 2,99 \cdot t_{\text{кип}}^2 \cdot 10^{-5} + 1,262 \cdot t_{\text{кип}}^3 \cdot 10^{-7}, \quad (2)$$

или

$$\Delta H = 23,7 \cdot T_{\text{кип}} + 0,02 \cdot T_{\text{кип}}^2 - 2950. \quad (3)$$

Для сравнения с литературными и расчетными данными для некоторых растворителей значения δ_p были вычислены по константам Смэлла [7]. Значения δ_p , вычисленные различными способами, удовлетворительно согласуются. Параметры растворимости полимеров (δ_p) определяли из кривых, выраждающих зависимость:

$$a) Q = f(\delta_p); \quad b) \left(\frac{1}{v_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = f(\delta_p). \quad (4)$$

Определение констант ассоциации (k) комплексов уретановая группа — растворитель, образованных за счет водородных связей (Н-связей), описано ранее [8].

Значения п.э.к. полимеров определяли из соотношения: п.э.к. = $(\delta_p)^2$ (5).

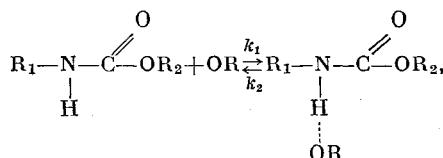
Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены значения Q при набухании ПДАУ в различных растворителях. Степень набухания уретановых полимеров, согласно литературным данным, обычно связывают с полярностью растворителей, определяемой величиной диэлектрической постоянной (ϵ). Как следует из приводимых в таблице результатов, между величинами Q и ϵ не наблюда-

Таблица 1
Набухание полидиэтиленадипинатуретана в различных растворителях

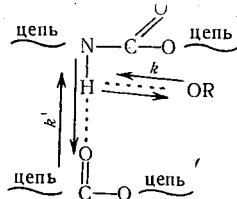
Растворитель	v_1^{20}	ϵ_{200}	$\delta_p, (\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$		Q	$k, \text{л}/\text{моль}$
			литературные данные	расчетные данные		
Диоксан	85,2	2,21	10,0	9,95	11,2	3,0
Этилмонохлорацетат	105,5	12,7	--	9,8	8,85	2,8
Диметиладипинат	163,5	2,32	--	9,55	6,4	2,4
Тетрагидрофуран	81,3	7,4	9,5	9,55	10,5	4,3
Метилэтилкетон	83,5	18,5	9,2	9,1	3,55	1,8
Этилацетат	97,8	6,02	9,05	9,1	3,1	1,5
Бензол	88,8	2,28	9,15	9,2	3,05	~0
Четыреххлористый углерод	97,0	2,24	--	8,6	0,45	~0
Изоамилацетат	150	4,63	--	8,3	0,6	1,2
Изобутилбутират	168	5,3	--	7,9	0,3	1,7
Диэтиловый эфир	104	4,32	7,75	7,55	0,2	1,3
Дибутиловый эфир	169,5	3,05	7,4	7,35	0,05	1,1
н-Гексан	130	1,89	7,3	7,35	0,02	~0

ется какого-либо соответствия. Степень набухания в целом возрастает с увеличением значений δ_p , как это имеет место и для углеводородных каучуков [1]. Однако, если для последних зависимость $Q = f(\delta_p)$ выражается плавной кривой (типа гауссовой) при использовании для набухания растворителей различной природы (кетоны, углеводороды, эфиры и т. д.), то построение аналогичных кривых для полиуретанов приводит к беспорядочному разбросу точек. Это указывает на специфичность взаимодействия полимера с растворителем. Уретановые полимеры набухают наиболее сильно в протоноакцепторных растворителях (RO), имеющих высокие значения δ_p (табл. 1). Наличие протоноакцепторных групп обуславливает возможность образования комплекса за счет Н-связи с уретановыми группами полимера. Прочность таких комплексов характеризовалась ранее [8] величинами констант ассоциации (k) с помощью ИК-спектроскопии:



где $k = k_1 / k_2$.

Из полученных данных следует, что чем больше величина k , тем сильнее набухает полиуретан в данном растворителе при близких значениях δ_p . По-видимому, это связано с разрушением межцепочных H-связей и образованием водородных связей уретановой группы полимера — растворитель, что определяется соотношением величин k' и k :



Интересно отметить, что зависимость между степенью набухания и способностью растворителей к образованию H-связей с некоторыми группами полимерных цепей была обнаружена и для ряда других полимеров со специфическим межмолекулярным взаимодействием, например для полiamидов [9].

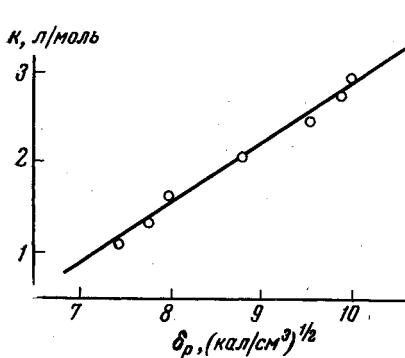


Рис. 1

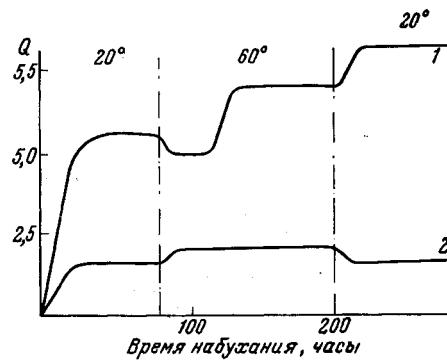


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость констант ассоциации растворителей с уретановой группой от параметров растворимости первых

Рис. 2. Температурная зависимость степени набухания полидиэтиленадипинатуретана в диоксане (1) и бензоле (2)

Таким образом, если для углеводородных полимеров степень набухания в растворителе определяется величиной δ_p , то для полиуретанов величины констант ассоциации являются своего рода вторыми «параметрами растворимостей». Следует отметить, что значения k и δ_p растворителей связаны практически прямолинейной зависимостью (рис. 1)*.

Полученные результаты подтверждаются сравнительным изучением температурной зависимости набухания ПДАУ в двух растворителях — диоксане и бензоле, первый из которых, согласно изложенному выше, должен в значительной мере разрушать межцепочные H-связи, а второй — действовать на них весьма незначительно.

Как следует из данных рис. 2, при переходе от 20 до 60° предел набухания ПДАУ в бензоле возрастает весьма незначительно **, а при последующем снижении температуры до 20° величины Q возвращаются практически к первоначальным значениям.

В случае диоксана переход к 60° сопровождается значительно большим, по сравнению с бензолом, относительным увеличением предела на-

* Из этой зависимости выпадают растворители с очень высокими значениями диэлектрической постоянной.

** Падение предела набухания в диоксане в начальный момент перехода от 20 к 60° и возрастание этого предела при возвращении к 20° связаны с изменениями молярного объема растворителя v_1 .

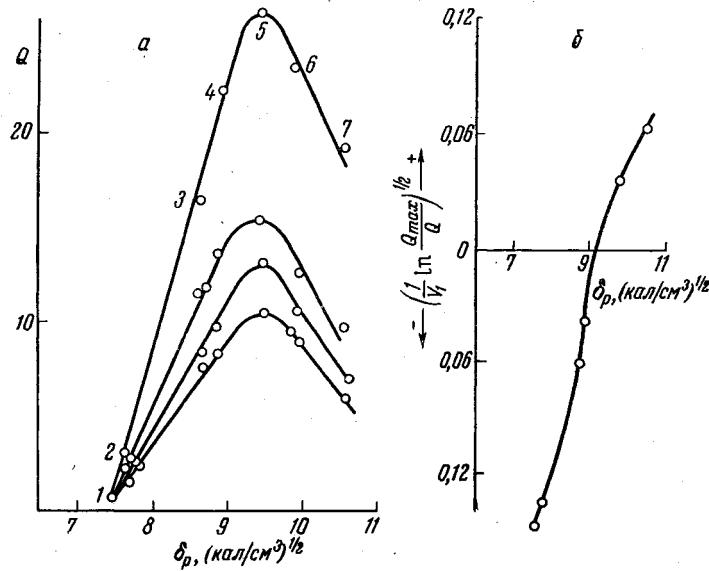


Рис. 3. *а* и *б* — Определение параметра растворимости полиокситетраметиленуретана (структуренирован глицерином в количестве 1—2% от веса полизифира):

1 — дибутиловый эфир, 2 — диэтиловый эфир, 3 — диметиловый эфир диэтиленгликоля, 4 — 4,4'-диметилдиксан, 5 — диоксан, 6 — тетрагидрофуран, 7 — эпихлоргидрин

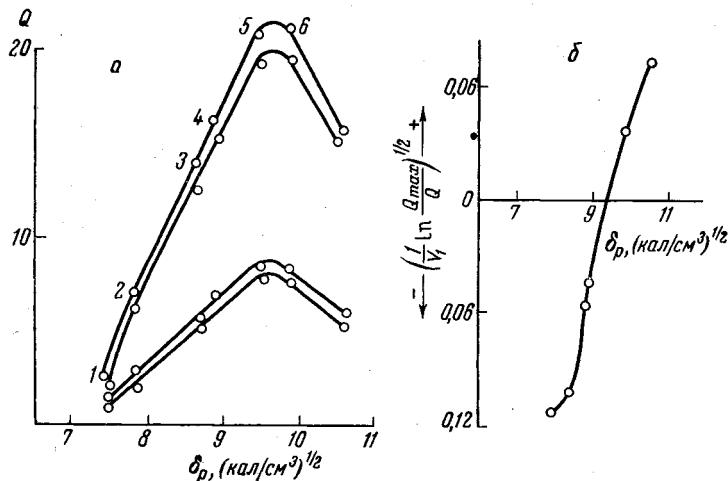


Рис. 4. Определение параметра растворимости полиоксипропиленуретана

Цифровые обозначения растворителей те же, что и на рис. 3
(структуренирован глицерином)

бухания, а снижение температуры снова до 20° приводит к еще большему возрастанию величин Q . По-видимому, при набухании полимера в бензоле повышение температуры приводит к некоторому разрушению межцепочных H-связей, которые затем (при 20°) вновь восстанавливаются.

В диоксане межцепочные водородные связи полиуретана разрушаются уже при 20° (что приводит к ослаблению сетки) и при 60° наблюдается необратимый разрыв части сравнительно слабых [3, 10] химических (валентных) связей, чем и объясняется необратимое возрастание предела набухания.

Сделанные выводы о специфичности взаимодействия полиуретанов с растворителями указывают, в частности, и на то обстоятельство, что для получения определенной зависимости $Q = f(\delta_p)$ необходимо использовать растворители, относящиеся к одному и тому же классу веществ: в этом случае мы варьируем лишь величины δ_p , тогда как характер специфического взаимодействия полимер — растворитель будет один и тот же.

Для определения параметров растворимости полиалкиленуретанов (полиоксипропилен- и полиокситетраметиленуретанов) в качестве растворителей были использованы простые эфиры (рис. 3 и 4), причем обработка данных проведена двумя способами (*a* и *b*) в соответствии с уравнением (4) — (*a*) и (6).

Применение тех же растворителей для определения δ_p сложноэфирного полиуретана оказалось невозможным (рис. 5). Поэтому в последнем случае были использованы сложные эфиры, в том числе циклические карбонаты, имеющие очень высокие значения δ_p (рис. 6).

Как следует из полученных результатов, значения п.э.к. (обусловленные неспецифическим межмолекулярным взаимодействием) сложноэфирных полимеров примерно в 1,5 раза выше, чем у полиалкиленуретанов, что, по-видимому, связано с чрезвычайно высокой полярностью первых (табл. 2).

Значительно более высокие значения п.э.к. у сложноэфирных полиуретанов, а также большая плотность структурной сетки, образованной Н свя-

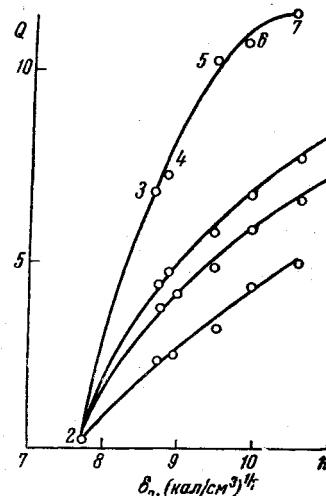


Рис. 5. Набухание полидиэтиленадипинатуретана в простых эфирах 2—7 (рис. 3) (структурирован глицерином)

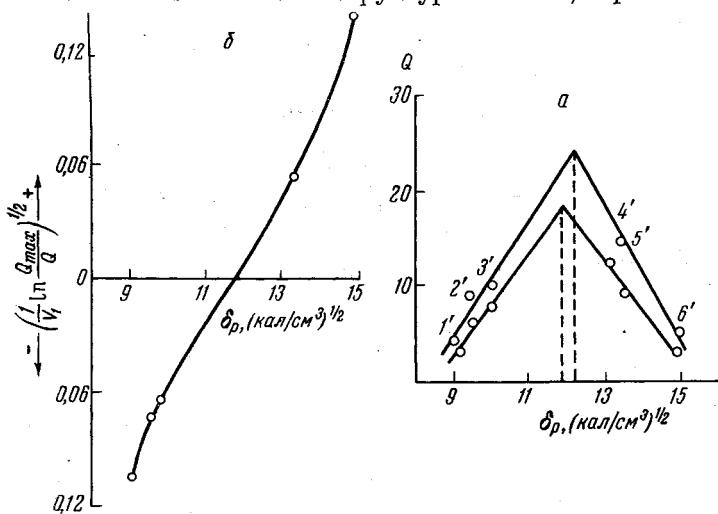


Рис. 6. Определение параметра растворимости полидиэтиленадипинатуретана (структурирован глицерином):

$1'$ — этилацетат, $2'$ — диметиладипинат, $3'$ — этилмонохлоратет, $4'$ — монохлорэтиленкарбонат, $5'$ — 1,2-пропиленкарбонат, $6'$ — этиленкарбонат (при 40°)

зами в этих полимерах, по сравнению с полиалкиленуретанами [8], позволяет, по-видимому, объяснить резкое различие в физико-механических свойствах резин на основе исследованных полимеров (табл. 2). Наблюда-

Таблица 2

Некоторые свойства уретановых полимеров *

Полимер	δ_{Π} , кал/см ³	п.э.к., кал/см ³	ϵ_s	T_c , °C	Физико-механические свойства		
					прочность на разрыв, кГ/см ²	модуль при 300 %	относительное удлинение, %
Полиокситетраметиленуретан	9,5	90,3	7,0	-60	175	20	600
Полиоксипропиленуретан	9,75	95	8,3	-50	100	20	350
Полидиэтиленадицинатуретан	12,0	144	12,2	-35	250	40	450

* Приводятся физико-механические свойства уретановых эластомеров, вулканизованных в одинаковых условиях. Спивающий агент — триол + диол.

ется также уже отмечавшаяся в литературе [10] взаимосвязь между величинами п.э.к. и T_c соответствующих полимеров.

Выводы

1. Степень набухания уретановых полимеров в протоноакцепторных растворителях зависит от способности последних к образованию водородных связей с уретановыми группами полимерных цепей.

2. Плотность энергии когезии (обусловленная неспецифическим межмолекулярным взаимодействием) уретановых полимеров на основе сложных полизифиров — полидиэтиленадицинатов и толуилен-2,4-диизоцианата — равна ~ 140 кал/см³, а у поликалиленуретанов на основе полиоксипропиленгликоля и полиокситетраметиленгликоля ~ 90 кал/см³.

3. Обсуждены возможные причины различий в физико-механических свойствах уретановых эластомеров на основе сложных и простых полизифиров.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступила в редакцию
2 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Химия больших молекул, Сб. 4, Изд. иностр. лит., 1948, стр. 137.
- W. R. Moore, J. Soc. Dyers and colourists, 73, 11, 500, 1957.
- J. H. Saunders, K. C. Fresh, Polyurethanes, p. I, Chemistry, N. Y., 1962.
- D. Mangaray, Makromolek. Chem., 65, 29, 1963.
- G. Allen, G. Gee, G. Wilson, Polymer, 1, 456, 1960; E. E. Walker, J. Appl. Chem., 2, 470, 1952.
- J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of Non-electrolytes (chap. 23, app. I), N. Y., 1949.
- P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
- Ю. М. Боярчук, Л. Я. Рапопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., 7, 778, 1965.
- L. Valentine, J. Polymer Sci., 23, 103, 297, 1957.
- А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, Изд. Химия, М., 1964.

STUDY OF SWELLING OF POLYURETHANES

N. P. Apukhtina, E. G. Erenburg, L. Ya. Rapoport

Summary

It was studied swelling slightly crosslinked polyurethanes of different structure in various solvent. The swelling degree in proton-acceptor solvents grows with the ability of the latter to form hydrogen bonds with urethane groups of polymer chains. On the basis of swelling data in solvents of the same nature it were determined the cohesion energy densities of studied polymers.