

СОРБЦИЯ ПАРОВ ЛИНЕЙНЫМИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИМИСЯ ПОЛИУРЕТАНАМИ

Г. Ф. Коваленко, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева

В ряде работ одного из нас [1—3], а также других исследователей [4—6] было установлено, что взаимодействие активных наполнителей с полимерами значительно более заметно в аморфных полимерах и менее оказывается в случае кристаллизующихся систем.

С этой точки зрения представляет существенный интерес сопоставление свойств наполненных полимеров, имеющих одну и ту же химическую природу, но отличающихся по своему фазовому состоянию.

Цель настоящего исследования — изучение сорбционных свойств твердых линейных кристаллизующихся полиуретанов, а также сорбционных свойств их расплавов для выяснения особенностей ограничивающего действия поверхности наполнителя на полимер, находящийся в разных агрегатных состояниях — в жидком и в твердом.

Объектами исследования были образцы линейного полиуретана на основе олигоэтиленгликольадипината с мол. весом 2000 и 2,4-толуилидендиизоцианата, наполненные сажей ТМ-70 с удельной поверхностью $70-75 \text{ м}^2/\text{г}$ и аэросилом с удельной поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание наполнителей составляло 1,5 и 20 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. Наполнители вводили путем смешения на вальцах.

Провальцованные образцы были хорошо растворимы и легко плавились при соответствующих температурах, что свидетельствует о том, что в результате вальцевания в исследуемых полимерах не возникали сетчатые структуры.

В качестве сорбируемого вещества был выбран толуол, поскольку в предыдущей работе [7] было показано, что он является «инертным» растворителем по отношению к полиуретанам.

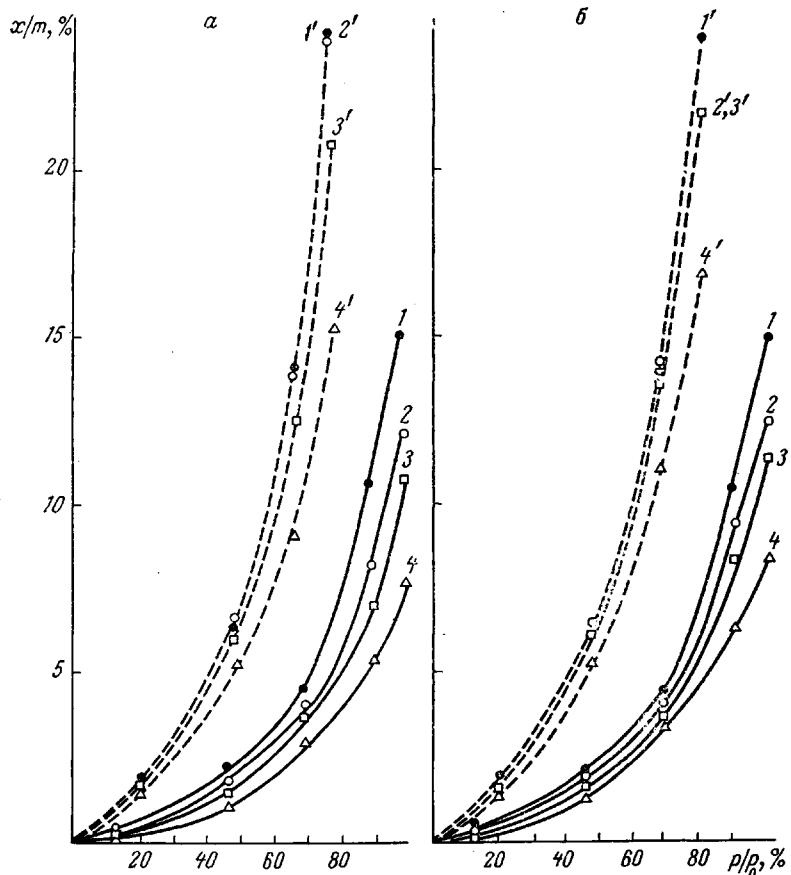
На рисунке представлены изотермы сорбции паров толуола исследованными полимерами, наполненными аэросилом и сажей ТМ-70, при 25 и 45° соответственно.

Температура 45° нами была выбрана из тех соображений, что по данным калориметрических измерений [8], температура плавления ненаполненного образца составляла 41° , для наполненных полимеров она была несколько ниже.

Обращает на себя внимание тот факт, что форма изотерм для исследуемых объектов совсем иная, нежели форма изотерм, полученных для ряда полиуретанов в наших предыдущих исследованиях [7, 8]. Если ранее для изученных полимеров изотермы имели S-образную форму, то в данном случае они представляют собой монотонно возрастающие с увеличением упругости пара кривые, вогнутые к оси абсцисс. Это совершенно понятно, поскольку объектами исследования в [7, 9] были сшитые полиуретаны; в настоящем же исследовании изучались линейные полимеры. Подобный характер изотерм типичен для линейных полимеров.

Как видно из рисунка, изотермы сорбции паров толуола полимерами, содержащими наполнитель, лежат ниже изотерм ненаполненных образцов. Это связано с тем, что введение в кристаллизующиеся полимеры наполнителей, ограничивающих вследствие вовлечения в сферу действия поверхностных сил подвижность цепей, неизбежно приводит к образованию дефектов в кристаллической структуре, т. е. к снижению степени кристалличности или, иными словами, к увеличению доли аморфной части. Так как сорбционной способностью обладают не кристаллические образования, а лишь их дефектные не плотно упакованные места и константы диффузии возрастают с повышением доли аморфной части [10—12], то, казалось бы, введение наполнителя должно приводить к увеличению сорбции. Однако необходимо принять во внимание то, что наряду с ростом аморфной час-

ти происходит ограничение числа возможных конформаций цепей в этой части, тем более сильное, чем большее количество наполнителя введено в систему. Поэтому эффект конформационных затруднений превалирует над эффектом возрастания доли аморфной части и имеет решающее значение в сорбции. Это соответствует ранее найденному факту [8]: при исследованных концентрациях наполнителя снижение кристалличности не столь значительно. В работе [8] также показано, что введение аэросила и сажи



Изотермы сорбции паров толуола полиуретаном, наполненным аэросилом (a) и сажей ТМ-4 (b) при 25 (1—4) и 45° (1'—4'): 1, 1' — 0; 2, 2' — 1, 3, 3' — 5 и 4, 4' — 20 вес. ч. наполнителя

TM-70 в исследуемые полимеры всегда приводило к снижению степени кристалличности, даже в случае, если количество введенного наполнителя невелико и, казалось бы, его частицы могли бы стать дополнительными центрами кристаллизации, в результате чего степень кристалличности должна была бы возрасти.

Тот факт, что снижение сорбции в зависимости от количества введенного в систему наполнителя, не является строго пропорциональным, может быть объяснен тем, что в наших системах возможна агрегация частиц наполнителя, вследствие чего эффективная поверхность наполнителя будет отличаться от суммарной поверхности частиц.

Изотермы сорбции паров толуола при 45°, т. е. изотермы сорбции расплава, характеризуются более резким подъемом по мере возрастания относительной упругости паров, чем это наблюдалось для кристаллического образца.

Это совершенно естественно, так как у полимера, находящегося в аморфном состоянии, реализуется весь присущий ему набор конформа-

ций, без ограничений, обусловленных присутствием кристаллитов в области более низких температур.

Что касается изотерм, отражающих сорбцию паров наполненными расплавами, видно, что ограничивающее действие поверхности оказывается и для полимеров, находящихся в жидким состоянии. Однако этот эффект менее выражен, нежели в случае твердого объекта. Это связано с тем, что цепи в расплаве обладают большей конформационной свободой, и энтропийные затруднения оказываются не столь значительными, как в твердых полимерах, где к затруднениям, вызываемым действием поверхности, добавлялось наличие кристаллических образований.

Из данных по сорбции расплавов может быть получена информация об истинном значении гибкости цепи, поскольку именно в расплаве реализуются все возможные для данного полимера конформации.

Для оценки гибкости цепей на основании сорбционных данных был произведен расчет величины термодинамического сегмента [13]. Результаты расчетов представлены ниже.

Наполнитель, вес. ч.	0	5	20
Мол. вес сегмента:			
аэросил	1050	1500	2150
сажа ТМ-70	1050	1290	1890

Как видно, с введением наполнителя увеличивается молекулярный вес сегмента, что свидетельствует о снижении гибкости цепей при введении в полимер наполнителя, даже если этот полимер находится в жидким состоянии.

Выводы

1. Исследована сорбция паров толуола линейными кристаллизующимися полиуретанами, наполненными и содержащими различное количество наполнителей — аэросила и сажи ТМ-70 — в твердом состоянии и в расплаве.

2. Показано, что ограничивающее действие поверхности наполнителя проявляется как в твердом состоянии, так и в расплаве.

3. Рассчитаны величины сегментов исследованного полиуретана в расплаве в присутствии различных количеств наполнителя. Показано, что действие наполнителя оказывается в ожесточении цепей и в соответственном возрастании величины термодинамического сегмента.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Докл. АН БССР, 5, 69, 1961.
2. Ю. С. Липатов, Р. П. Хорошко, Высокомолек. соед., 4, 37, 1962.
3. Ю. С. Липатов, Н. П. Перышкина, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. И. Метельская, Высокомолек. соед., 4, 601, 1962.
5. И. Е. Неймарк, А. А. Чуйко, Высокомолек. соед., 3, 711, 1961.
6. А. С. Новиков, Ф. С. Толстухина, Коллоидн. ж., 22, 42, 1960.
7. Г. Ф. Коваленко, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Сб. Поверхностные явления в полимерах, изд-во «Наукова думка», 1969.
8. В. П. Привалко, Диссертация, 1970.
9. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Г. Ф. Коваленко, Высокомолек. соед., Б10, 205, 1968.
10. D. W. McCull, J. Polymer Sci., 26, 151, 1957.
11. A. S. Michaels, R. B. Parker, Jr., J. Polymer Sci., 41, 53, 1959.
12. A. S. Michaels, A. J. Bikler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
13. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Наука», 1968.