

УДК 541.64 : 532.72

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНАХ

*Г. Ф. Коваленко, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева,
А. П. Греков, В. В. Медведева*

В наших работах [1, 2] было показано, что природа макромолекул, межмолекулярные взаимодействия и присутствие твердой поверхности в полимерной системе сказываются на гибкости цепи. Поскольку скорость достижения равновесной концентрации сорбента определяется в общем случае скоростью диффузионных процессов, а константы диффузии представляют собой характеристики весьма чувствительные к различного рода химическим и физическим изменениям, то целью данной работы явилось установление зависимости этих констант от количества и вида введенного в полимер наполнителя. Следует отметить, что, несмотря на важность проблемы взаимодействия полимеров с наполнителями, работ, посвященных изучению диффузионных процессов в таких системах, сравнительно мало. Хотя интерес к исследованию диффузии в системах полимер — наполнитель возник достаточно давно [3—7], лишь в последнее время сделаны попытки всесторонне как теоретически, так и экспериментально разобраться в явлениях переноса в подобных системах [8—11]. Что касается полиуретановых систем, то нам неизвестны работы, в которых исследовались процессы диффузии газов или паров в связи с присутствием наполнителей в этих системах.

Методика эксперимента

Для измерения констант проницаемости (p), диффузии (D) и растворимости (σ) в экспериментальной практике наиболее широкое применение получили два метода: сорбционный [12] и мембранный или манометрический [13]. Нами был выбран второй — мембранный метод, поскольку он обладает тем существенным преимуществом, что позволяет измерять константы проницаемости и диффузии одновременно, не прибегая к нескольким экспериментам.

Установка для измерения констант диффузии и газопроницаемости была сконструирована аналогично описанным в [13—15]. Как и в этих работах, основной деталью установки была терmostатируемая диффузионная камера, состоящая из двух половин, отделенных друг от друга исследуемой полимерной пленкой. Перед началом опыта обе части камеры эвакуировались до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм. Затем в одну из половин камеры подавали газ, во второй части, отделенной полимерной мембранный, оставляли первоначальный вакуум. Изменение давления в этой части камеры, вследствие диффузии исследуемого газа через пленку, наблюдалось с помощью манометрической лампы ЛТ-2. Фиксируя через определенные промежутки времени увеличение давления во второй части камеры, строили зависимости $\Delta P = f(t)$.

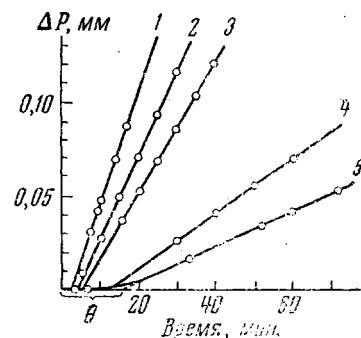


Рис. 1. Возрастание давления в вакуумной камере в результате диффузии азота через полиуретан. Температура, °С: 1 — 60, 2 — 50, 3 — 40, 4 — 30, 5 — 20 (то же на рис. 2)

Для каждого из испытываемых образцов были получены кривые изменения давления во времени, аналогичные представленным на рис. 1. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка кривой рассчитывали константы проницаемости для данной системы газ — полимер. Расчеты производили по формуле Баррера [15]

$$P = \frac{273}{P} \cdot \frac{l}{a} \cdot \frac{\Delta P}{\tau} \cdot \frac{1}{76} \left(\frac{V_k}{T_{оп}} + \frac{V_{системы}}{T_{системы}} \right), \quad (1)$$

где P — давление газа в первой половине камеры, см; l — толщина пленки, см; a — поверхность пленки, см^2 ; $\Delta P / \tau$ — скорость возрастания давления во второй половине камеры; V_k — объем второй половины камеры, см^3 ; $V_{системы}$ — объем нетермостабилизированной вакуумной системы, см^3 ; $T_{оп}$ — температура опыта; $T_{системы}$ — температура системы.

Экстраполируя прямолинейный участок кривой (рис. 1) на ось времени, мы получаем так называемое время запаздывания θ , которое входит в формулу для определения коэффициента диффузии

$$D = l^2 / 6\theta,$$

где l — толщина пленки. Поскольку оба эти уравнения выведены, исходя из закона Фика для стационарного потока, во время опыта постоянно контролировали давление газа в первой части камеры и производили дополнительную подачу газа в эту часть камеры с тем, чтобы сохранялся постоянным градиент давления.

Константу растворимости ρ определяли из соотношения $\rho = D \cdot \sigma$ [16], поскольку Амеронгеном [17] и Баррером [18] была показана возможность применения этого соотношения к системам каучук — наполнитель.

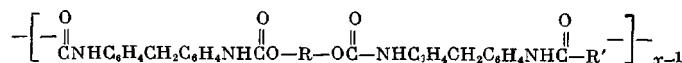
Объекты исследования

В качестве объектов исследования нами были выбраны полиуретаносемикарбазиды, полученные в результате реакции макродиизоцианата с различными удлинителями полимерной цепи. Макродиизоцианат был синтезирован взаимодействием полиоксипропиленгликоля с молекулярным весом 1000 и 2000 (ПОПГ-1000 и ПОПГ-2000 соответственно) с 4,4-дифенилметандиизоцианатом (4,4-ДМДЦ) в мольном соотношении 1 : 2 при 100—110°. В качестве удлинителей использовали дигидразиды адииновой и изофталевой кислот. Реакцию проводили следующим образом: в реакционную смесь вводили раствор дигидразида в диметилформамиде (ДМФА), содержащий 2—3% хлористого лития. Использование хлористого лития позволяло улучшить растворимость дигидразидов и проводить реакцию при 20—25° в концентрированных растворах.

Полученные полимеры хорошо растворимы в ДМФА, диметилацетамиде, тексаметилформамиде и способны образовывать эластичные прозрачные пленки.

В таблице приведены некоторые свойства синтезированных полимеров.

Свойства синтезированных полимеров



Образец, №	R	R'	$\eta_{\text{лог}}$, 0,5%-ного раствора в ДМФА	$\sigma, \text{kG}/\text{см}^2$	$\epsilon, \%$
1	ПОПГ-1000		0,66	169	724
2	ПОПГ-1000		0,58	218	673
3	ПОПГ-2000		0,71	129	1320
4	ПОПГ-2000		0,64	165	1240

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 2, введение наполнителей (аэросила и сажи ТМ-70) в количестве от 1 до 3% существенно сказывается на картине диффузии в исследуемых полимерах, а именно: вызывает снижение констант проницаемости и диффузии азота* и повышение констант растворимости этого газа. Видно также, что изменение констант p , D и σ с введением наполнителя зависит от свойств исходного каучука (молекулярного веса ПОПГ и природы дигидразида) и характера наполнителя.

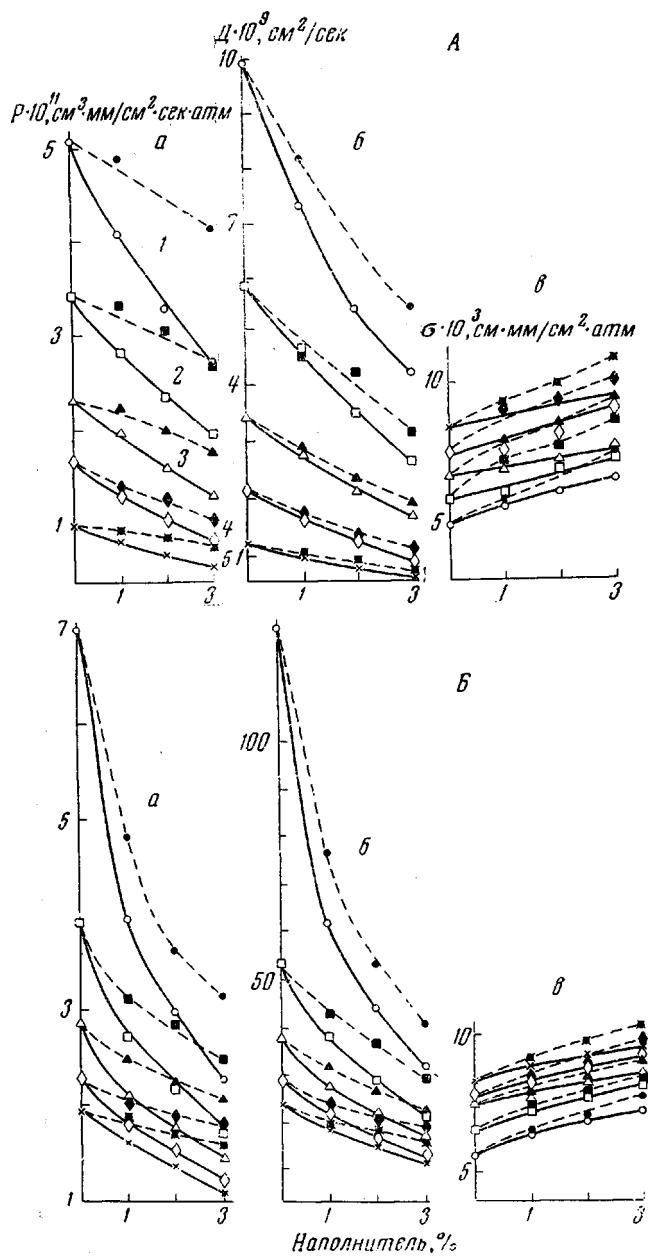
Введение аэросила приводит к более значительному изменению всех констант переноса, нежели введение эквивалентных количеств сажи ТМ-70. Объяснением этому явлению может быть различие в удельных поверхностях использованных наполнителей. Поскольку сажа ТМ-70 обладает удельной поверхностью $70-75 \text{ м}^2/\text{г}$, то, естественно, что в случае этого наполнителя влиянием его поверхности было охвачено значительно меньшее количество цепей, чем в случае аэросила, имеющего удельную поверхность $175 \text{ м}^2/\text{г}$.

Изменение констант диффузии с введением сильно развитой твердой поверхности, а именно их снижение с повышением процентного содержания наполнителя может быть объяснено следующим образом. Во-первых, снижение коэффициентов диффузии с введением наполнителя может быть вызвано чисто геометрическим увеличением длины пути диффундирующей молекулы, которая вынуждена, проходя через полимерную пленку, огибать встречающиеся на ее пути частицы наполнителя. Это весьма существенный фактор, который необходимо учитывать при исследованиях диффузии в наполненных полимерах и, как было показано в [6], роль его возрастает в зависимости от формы частиц наполнителя и их расположения по отношению к потоку диффундирующего газа. Во-вторых, адсорбция полимерных цепей на поверхности наполнителя заметно снижает их гибкость, учет которой является одним из основных моментов при рассмотрении явлений диффузии в полимерах. С этим моментом может быть связано изменение энергии активации процесса диффузии.

Однако рассчитанные нами значения энергии активации процесса диффузии для ненаполненных полимеров и для наполненных систем (конечно, в пределах выбранных нами концентраций наполнителя) не изменились с введением в полимер наполнителя. Следовательно, можно заключить, что изменение констант переноса при введении в полимер наполнителя связаны не с энергетическими изменениями, а с энтропийными. В пользу этого говорит и дальнейшее рассмотрение диффузионных кривых.

Если сравнить ход зависимости D от процентного содержания наполнителя для полимеров одной природы, но содержащих в своей цепи гликолевые компоненты разного молекулярного веса (ПОПГ-1000 и ПОПГ-2000), то заметно, что, если для ненаполненных образцов константы диффузии для полиуретана на основе ПОПГ-2000 больше, чем для полиуретана на основе ПОПГ-1000 (и это понятно, так как с увеличением молекулярного веса полизэфира увеличивается гибкость цепи), то с введением наполнителя для полимеров с более гибкими молекулами (на основе ПОПГ-2000) снижение констант диффузии идет более резко, чем для полиуретанов на основе ПОПГ-1000 (рис. 2). Ограничение конформационного набора молекулы вследствие взаимодействия с твердой поверхностью должно быть более выраженным для более гибких цепей.

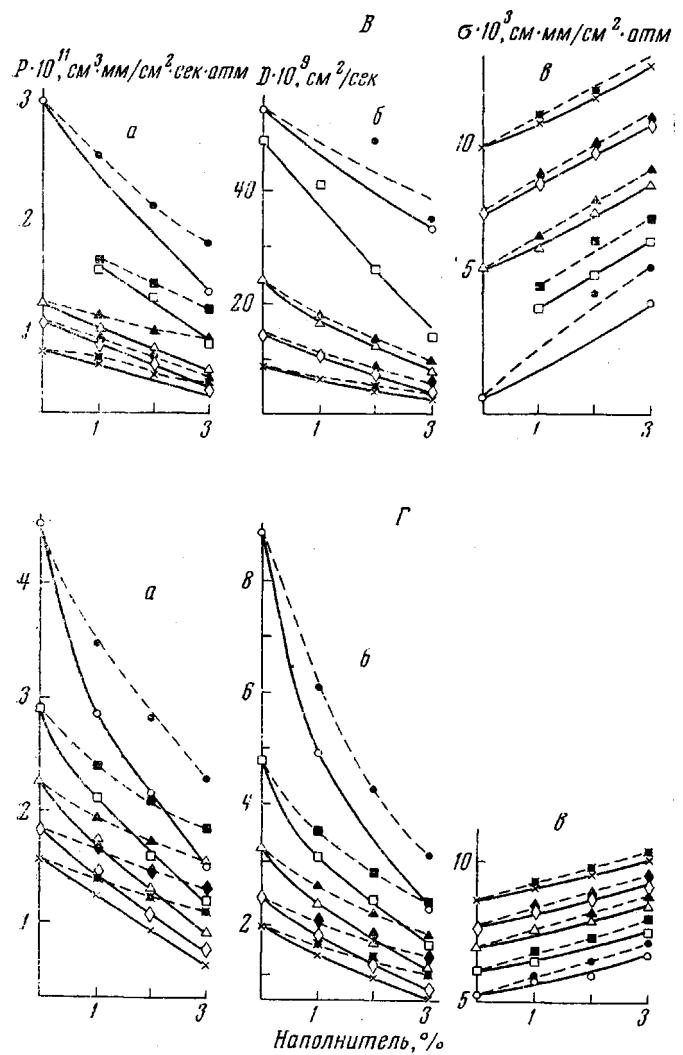
* Нами были получены значения констант проницаемости, диффузии и растворимости также для аргона и CO_2 , однако характер изменения этих величин с введением наполнителя был аналогичным поведению констант для азота, поэтому мы не приводим соответствующих результатов.



Вследствие большей гибкости макромолекул на основе ПОПГ-2000 происходит лучшее заполнение поверхности адсорбента (наполнителя), что хорошо согласуется с результатами работ [19, 20], где показано, что с увеличением молекулярного веса полиэфира улучшается приспособляемость полимера к поверхности.

В отличие от констант диффузии, константы растворимости с увеличением количества наполнителя повышаются. Растворенный газ в наших системах это, с одной стороны, газ, растворенный в полимерной фазе, а с другой — газ, растворенный в агрегатах наполнителя, возникновение которых возможно в наших системах. Бесспорно характерно, что рост констант растворимости более выражен для систем полиуретан — сажа, чем для систем полиуретан — аэросил. Это объясняется тем, что, обладая меньшей удельной поверхностью, сажа меньше, чем аэросил, ограничи-

Рис. 2. Зависимость констант проницаемости p (a), диффузии D (b) и растворимости σ (c) азота от количества наполнителя в образцах 1 (A); 2 (B); 3 (C) и 4 (Γ); наполнитель аэросил (сплошные линии) и сажа ТМ-70 (пунктир). Номера образцов соответствуют номерам в таблице



вает гибкость цепи, что является определяющим фактором при сорбции [1]. В результате растворимость собственно в полимерной фазе выше в системах полимер — сажа, нежели полимер — аэросил. Возрастание же растворимости с увеличением количества наполнителя в системе объясняется тем, что чем больше в системе наполнителя, тем больший вклад в общую картину растворимости вносит газ, растворенный в агрегатах наполнителя.

Как видно из изложенного, введение наполнителей в полимер приводит к весьма заметному изменению констант газопроницаемости, диффузии и растворимости. По изменению этих констант можно судить о структурных изменениях, происходящих в полимерной системе при наличии в ней высокодисперсных частиц наполнителя.

Выводы

1. Исследована зависимость газопроницаемости, диффузии и растворимости азота в ряде полиуретановых эластомеров от их природы, количества введенных в них наполнителей и их удельной поверхности.

2. Показано, что введение наполнителей вызывает изменения констант переноса, что обусловлено ограничивающим действием поверхности наполнителя на подвижность полимерных цепей. Причем эффекты эти ярче выражены для более гибких цепей.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Г. Ф. Коваленко, Высокомолек. соед., **Б10**, 205, 1968.
2. Г. Ф. Коваленко, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Сб. Поверхностные явления в полимерах, изд-во «Наукова думка», 1969.
3. A. Carpenter, D. Twiss, Rubber Chem. Technol., **13**, 326, 1940.
4. G. Amerongen, Rev. gén. Caout., **21**, 50, 1944.
5. V. Morris, Industr. and Engng Chem., **23**, 837, 1931.
6. P. Thirion, G. Amerongen, R. Chasset, Rev. gén. Caout., **28**, 684, 1951.
7. G. Amerongen, Kautschuk und Gummi., **7**, 132, 1954.
8. R. M. Barrer, J. A. Barrie, N. K. Raman, Polymer, **3**, 605, 1962.
9. R. M. Barrer, J. A. Barrie, M. G. Rogers, J. Polymer Sci., **A1**, 2565, 1963.
10. R. M. Barrer, H. T. Chio, J. Polymer Sci., **C10**, 111, 1965.
11. T. K. Kwei, W. M. Arnsheim, J. Polymer Sci., **C10**, 103, 1965.
12. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин. Ж. техн. физики, **24**, 797, 1954.
13. R. M. Vagge, Trans. Faraday Soc., **35**, 628, 1939.
14. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпова. Высокомолек. соед., **2**, 221, 1960.
15. R. M. Vagge, G. Skirrow, J. Polymer Sci., **3**, 549, 1948.
16. P. M. Barre, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
17. G. Amerongen; Industr. and Engng Chem., **45**, 377, 1953.
18. R. M. Vagge, J. Phys. Chem., **57**, 35, 1953.
19. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Высокомолек. соед., **A9**, 2673, 1967.
20. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Н. И. Бинькевич, С. И. Омельченко, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., **Б10**, 816, 1968.

DIFFUSION PROCESSES IN FILLED POLYURETHANES

*G. F. Kovalenko, Yu. S. Lipatov, L. M. Sergeeva, A. P. Grekov,
V. V. Medvedeva*

Summary

A study has been made of the dependence of the gas permeability, diffusion and solubility of nitrogen in some polyurethane elastomers on their nature, amount of introduced fillers and their specific area. Introduction of fillers changes the transfer constants, which is due to the limiting action of the filler surface on the mobility of polymer chains, this effect being more pronounced for more flexible chains.
