

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, В. Е. Бычкова, И. А. Стрелина, Высокомолек. соед., 5, 846, 1966.
2. G. B. Gechele, L. Crescentini, J. Polymer Sci., 3, 3599, 1965.
3. А. В. Топчиев, М. М. Кусаков, Нефтехимия, 3, 90, 1963.
4. C. Garbuglio, L. Crescentini, A. Mula, G. B. Gechele, Makromolek. Chem., 97, 97, 1966.
5. Sh. Arichi, S. Mitsuba, N. Sakamoto, H. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 428, 1966.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
7. J. H. G. Cowil, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
8. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
9. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
10. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.

УДК 541.183.678.046+547.538.141

АДСОРБЦИЯ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЕГО РАСТВОРАХ

Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, Л. М. Сергеева

В проведенных нами ранее работах [1—3], касающихся адсорбции полимеров из растворов, было сделано предположение о том, что при адсорбции на поверхность твердых тел переходят не только отдельные макромолекулы, а в основном их агрегаты, существующие в концентрированных растворах полимеров. Однако экспериментальных данных, подтверждающих это положение, не было получено.

Таблица 1

Зависимость размеров d агрегатов в растворах ОЭГА от концентрации c и качества растворителя

В ацетоне		В толуоле	
c , г/100 мл	d , Å	c , г/100 мл	d , Å
0,5	100	0,5	400
1,0	250	1,0	700
1,5	400	1,5	1000
2,0	600	2,0	4000
3,0	800	3,0	6700
4,0	900		
5,0	1100		
8,0	1200		
10,0	1300		

Таблица 2

Изменение размера агрегатов со временем в растворах после адсорбции

Растворитель	c , г/100 мл	Время, часы	d , Å
Ацетон	10,00	0	100
		4	100
		24	180
		48	300
		72	600
		336	1200
Толуол	3,00	0	100
		4	100
		24	300
		48	3200
		72	6000

С целью получения прямых данных нами было проведено исследование свойств растворов олигоэтиленгликольадипината (ОЭГА) с молекулярным весом 2000 в хорошем (ацетон) и плохом (толуол) растворителях [4] методом спектра мутности [5]. При этом было обнаружено, что в растворах олигоэтиленгликольадипината существуют частицы с распределением по размерам от отдельных молекул до их агрегатов, количество которых в единице объема изменяется в пределах $0,038 \cdot 10^8$ — $30,0 \cdot 10^8$, а размер их

зависит от концентрации раствора и качества растворителя. Эта зависимость представлена в табл. 1. В хорошем растворителе размер агрегатов составляет 0,03—0,13 мк, в плохом — увеличивается до 0,08—0,70 мк.

Таким образом, прямое исследование структурообразования показывает, что образование агрегатов присуще не только полимерам, но и растворам олигомеров, занимающих промежуточное положение между низко- и высокомолекулярными веществами. Этот факт, отмеченный впервые, представляет самостоятельный интерес.

Для выяснения вопроса о том, переходят ли эти агрегаты на поверхность наполнителей при адсорбции, была изучена мутность растворов до и после адсорбции ОЭГА на саже (удельная поверхность $v = 70$ — $72 \text{ м}^2/\text{г}$) и аэросиле ($v = 175 \text{ м}^2/\text{г}$) из ацетона и толуола. Адсорбцию проводили в статических условиях обычными методами [6—8] в области концентраций 0,25—10,0 для ацетона и 0,25—3,0 г/100 мл для толуола.

Изотермы адсорбции, полученные в результате экспериментов, представляют собой кривые, проходящие через максимум при небольших концентрациях. Максимум адсорбции при некоторой концентрации растворов можно объяснить, вероятно, тем, что возрастание степени структурированности раствора с ростом концентрации способствует увеличению адсорбции только до определенной концентрации (в нашем случае 2,00—2,50 г/100 мл), после чего сильное взаимодействие макромолекул и их агрегатов друг с другом затрудняет переход олигомера на поверхность наполнителя. Характер изотерм адсорбции из плохого растворителя — толуола — обычный: увеличение адсорбции с повышением концентрации раствора олигомера.

Исследование зависимости оптической плотности от длины волны (что составляет суть метода спектра мутности) в растворах до и после адсорбции показало, что в процессе адсорбции из растворов исчезают «крупные» агрегаты, а размер оставшихся данным методом определить нельзя. Поэтому можно сказать, что исчезновение крупных агрегатов связано с адсорбцией их на твердой поверхности.

Исследование мутности растворов после адсорбции показало, что через 1—2 суток (в зависимости от концентрации) в этих растворах появляются снова агрегаты.

Рост агрегатов для толуола происходит быстрее, чем для ацетона, что можно связать с термодинамической активностью растворителя, оцененной по величине характеристической вязкости. Результаты этих исследований представлены в табл. 2.

Таким образом, впервые экспериментально показано, что на поверхность наполнителей при адсорбции из растворов переходят не только отдельные молекулы, но и их агрегаты. Это дает возможность объяснить некоторые кажущиеся аномалии, которые наблюдаются при адсорбции полимеров и олигомеров (большие величины адсорбции, зависимость адсорбции от качества растворителей, необычный вид изотерм и др.).

Толщина адсорбционного слоя, рассчитанная с учетом величины адсорбции и удельной поверхности адсорбента, превышает размер агрегатов в растворе. Поэтому можно говорить о том, что на твердую поверхность из раствора переходят не только агрегаты, но и отдельные макромолекулы. Причины преимущественной адсорбции агрегатов требуют дальнейшего изучения и теоретического обоснования.

Выводы

1. Методом спектра мутности исследовали структуру олигоэтиленгликольядината в растворах некоторых органических растворителей. Было установлено, что в концентрированных растворах (до 10,00 г/100 мл) образуются агрегаты молекул, размер которых зависит от концентрации и термодинамического качества растворителя.

2. Исследование структуры растворов олигоэтиленгликольадипината до и после адсорбции показало, что в процессе адсорбции в растворе уменьшается концентрация агрегатов в результате перехода их на твердую поверхность.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
16 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, В. П. Максимова, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 2, 1569, 1960.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., 27, 247, 1965.
3. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
4. R. R. Stromberg, A. R. Guasius, S. D. Toner, M. S. Parker, J. Res. Nat. Bur. Standards, 62, 71, 1959.
5. В. И. Кленин, Н. К. Колниболович, Сб. Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966.
6. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 35, 233, 1961.
7. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 31, 176, 1969.
8. П. И. Ермилов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 1, стр. 18.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ АЛЛОФАНАТНЫХ СВЯЗЕЙ

И. И. Букин, О. Г. Тараканов

Известно [1, 2], что аллофанатные связи образуются как при синтезе пенополиуретанов (ППУ), так и при синтезе полиуретановых эластомеров. Наименее стабильными группами в ППУ являются аллофанатные и биуретовые [2]. Наличие этих групп в реальных системах приводит к изменению физико-механических свойств ППУ уже при довольно низких температурах. Следует учесть также, что при получении ППУ, вследствие экзотермичности реакции и плохих условий отвода тепла, в центре блока пены развивается температура до 140—150°, которая удерживается там довольно продолжительное время и, по-видимому, оказывает значительное влияние на количество аллофанатных и биуретовых групп.

Вопросам термостабильности полиуретанов удалено достаточное количество работ, термические же свойства аллофанатов и влияние катализаторов на их термическую устойчивость практически не изучены. Изучению термической устойчивости аллофана, влиянию различных катализаторов, кислорода и воды на его распад при повышенной температуре и посвящена данная работа.

Методика эксперимента

В качестве объекта для изучения термической устойчивости и влияния различных факторов на скорость распада аллофанатных связей нами использован этилфенилаллофант (ЭФА). Чтобы исключить влияние катализаторов на распад ЭФА был использован метод синтеза ЭФА без катализатора [3] из фенилизоцианата (ФИ) и этилового спирта. В результате синтеза был получен белый кристаллический продукт с т. пл. 91—92°. Элементарный анализ дал следующие значения, %: С 67,72 (67,60); Н 9,88 (9,87); Н 6,01 (5,64) и по разности 0, 16,39 (16,89) (в скобках даны вычисленные значения).

ИК-спектр синтезированного соединения, представленный на рис. 1, подтверждает, что полученный продукт является ЭФА.

Основным методом изучения кинетики распада ЭФА явился метод ИК-спектроскопии. Известно [4], что аллофант распадается при нагревании на уретан и соот-