

УДК 541.(64+183)

**СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ  
ПРОСТРАНСТВЕННО-СПИШЬМИ ПОЛИУРЕТАНАМИ**

***E. B. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Карякина,  
Ю. С. Липатов***

Изучена сорбция хлороформа, диоксана, метанола, метилэтилкетона ТГФ, бензола и триэтиламина при 15, 25 и 35° полиуретановыми пленками на основе триметилолпропанфталата (ТМПФ) и триметилолпропанадипината (ТМПА), отверженных полизоцианатом — биурутом. Показано, что связи величин сорбции со способностью сорбата к образованию водородных связей с полиуретанами не наблюдается. Полиуретановые пленки наиболее сильно сорбируют хлороформ и далее сорбция снижается в ряду диоксан, метanol, метилэтилкетон, бензол, ТГФ и триэтиламин. Величина сорбции  $\text{CHCl}_3$  повышается с понижением температуры опыта. Наиболее пригодным сорбатом для определения плотности пространственной сетки исследуемых полиуретанов является хлороформ. Диоксан способен несколько загущать сетку, ассоциируя с полимером двумя протоакцепторными группами. В результате сорбции метилового спирта в полиуретановой пленке на основе ТМПФ происходят существенные структурные изменения.

Сорбция низкомолекулярных веществ полиуретановыми эластомерами уже неоднократно служила предметом исследований [1–3]. Однако практически отсутствуют сведения о сорбционной способности полиуретанов на основе разветвленных гидроксилодержащих олигоэфиров, значительное увеличение удельной функциональности которых должно приводить к формированию более густой пространственной сетки.

Данные сорбционных исследований могут быть использованы для обсуждения структуры и межмолекулярных взаимодействий в пленках, а также для расчета степени сетчатости по методу Флори — Ренера [4, 5].

Данная работа посвящена исследованию сорбции веществ с различной способностью к специфическим взаимодействиям с полиуретанами на основе разветвленных гидроксилодержащих олигоэфиров (таблица).

**Свойства гидроксилодержащих олигоэфиров**

Олигоэфир	ММ *	Г.ч., %	К.ч., $\text{м}_2 \text{КОН}/\text{г}$
Триметилолпропанфталат (ТМПФ)	1100	8,95	3,30
Триметилолпропанадипинат (ТМПА)!	1250	9,05	2,50

\* Определение ММ проводили методом измерений тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [6].

П р и м е ч а н и е. Г.ч. — гидроксильное, К.ч. — кислотное числа.

Как видно из таблицы, олигоэфиры имеют близкую среднечисленную молекулярную массу и практически одинаковое содержание гидроксильных групп.

Полиуретановые пленки получали отверждением олигоэфиров алифатическим полизоцианатом – биуретом, взятым в стехиометрическом соотношении ОИ/НСО. Отвреждение проводили при  $20 \pm 2^\circ$  до исчезновения изоцианатных групп, контроль за превращением которых осуществляли методом ИК-спектроскопии.

В качестве сорбатов были взяты бензол, хлороформ, диоксан, метилэтилкетон, ТГФ, триэтиламин и метиловый спирт, в значительной степени отличающиеся по диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , дипольному моменту  $\mu$ , параметру растворимости  $\delta$  и его протонодонорной  $\delta_p$  и протоноакцепторной  $\delta_a$  составляющим [7].

Изотермы сорбции измеряли в вакуумной адсорбированной установке с калибраторной капиллярной микробюреткой [8] при различных температурах на свободных полиуретановых пленках, толщиной 50–60 мкм.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полиуретан на основе ТМПФ наиболее сильно сорбирует хлороформ и далее сорбция снижается в ряду диоксан, метанол, метилэтилкетон, бензол, ТГФ и триэтиламин (рис. 1). Прямой связи величин сорбции с полярностью сорбатов, их дипольным моментом или параметром растворимости не наблюдается [9]. Очевидно, сорбция в данном случае определяется сочетанием указанных факторов, а также размером молекулы, ее ориентацией, способностью образовывать водородные связи.

Молекула хлороформа, СН-группа которой выступая в функции слабой кислоты, способна только к слабым взаимодействиям [10] с основными группами полиуретана, имея небольшие размеры и довольно высокий дипольный момент ( $\mu^{20}=1,06$  дебая) и диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon^{20}=4,72$ ), беспрепятственно проникает в объем полимера, раздвигая цепи пространственной сетки. Для полиуретана на основе ТМПФ, обладающего высокой температурой стеклования ( $T_c=55^\circ$ ) \*, при низких значениях  $p/p_s$  наблюдается весьма незначительная сорбция хлороформа и медленное установление сорбционного равновесия (более 1 месяца). По достижении определенного значения концентрации сорбата в пленке полиуретана, достаточного для ее расстекловывания [11, 12], скорость установления сорбционного равновесия резко повышается (не более 6 час.). Величина критического объема сорбата существенно зависит от температуры опыта и составляет при  $35-10$  ( $p/p_s \approx 0,25$ ),  $25-16$  ( $p/p_s \approx 0,35$ ) и  $15-23$  об. % ( $p/p_s \approx 0,5$ ). Величина сорбции хлороформа существенно зависит от температуры опыта и химической природы олигоэфирируетана (рис. 2, 3). Снижение температуры до  $15^\circ$  приводит к закономерному увеличению сорбции по сравнению с  $35^\circ$  (рис. 2) вследствие роста константы адсорбционного взаимодействия. По-видимому, повышение температуры до  $35^\circ$  не приводит к заметной структурной перестройке полиуретана на основе разветвленных олигоэфиров, как это наблюдалось для эластомеров [3], в которых повышение температуры сопровождалось увеличением сорбции низкомолекулярных веществ. Пленка на основе ТМПФ сорбирует хлороформ сильнее, чем на основе ТМПА (рис. 3). Очевидно, введение алифатической кислоты в полиэфирный блок увеличивает эффективную плотность сетки за счет дополнительных физических связей, которые могут образовывать вследствие гибкости макромолекулы, содержащей метиленовые группы.

Другим сорбатом, способным к слабым взаимодействиям с полиуретаном, является бензол. Сравнение кривых 5 (рис. 1) и 2 (рис. 4) показывает, что пленки на основе ТМПА сорбируют бензол в большей степени, чем на основе ТМПФ. Сорбция бензола резко повышается (рис. 4), когда пространственная сетка в исследуемом полиуретане еще окончательно не сформирована (отвреждение пленки проводили в течение 5 суток).

Согласно данным [13], уретановые эластомеры набухают сильнее в протоноакцепторных растворителях с образованием комплекса за счет водородной связи с уретановыми группами полимера. Для полиуретанов на основе разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров однозначной связи величин сорбции со способностью сорбата образовывать водородные

\*  $T_c$  определяли термомеханическим методом при напряжении 5 кГ/см<sup>2</sup>.

связи в данной работе не наблюдалось. Так, сорбция диоксана исследуемыми полиуретанами ниже сорбции хлороформа. Вероятно, часть молекул диоксана способна ассоциировать одновременно двумя протоноакцепторными группами с многочисленными специфическими группами полиуретана, тем самым загущая пространственную сетку и снижая общую величину сорбции.

Рис. 1. Изотермы сорбции при 25° полиуретановыми пленками на основе ТМПФ:

1 — хлороформ, 2 — диоксан, 3 — метанол, 5 — бензол, 6 — триэтиламин, 7 — метилэтилкетон, 8 — ТГФ. Здесь и далее темные значки — десорбция

Рис. 2. Изотермы сорбции хлороформа полиуретановой пленкой на основе ТМПФ при 15° (1) и 35° (2)

Рис. 3. Изотермы сорбции при 25° хлороформа (1, 2) и диоксана (3, 4) полиуретанами на основе ТМПФ (1, 3) и ТМПА (2, 4)

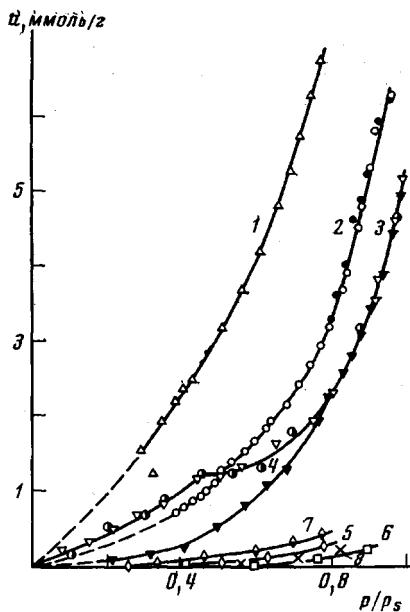


Рис. 1

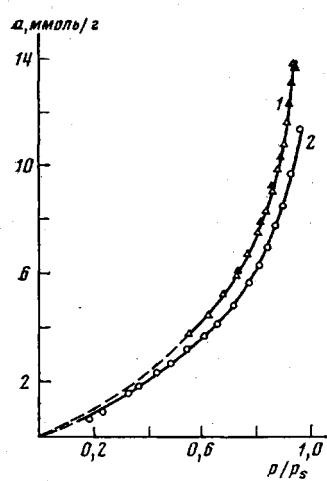


Рис. 2

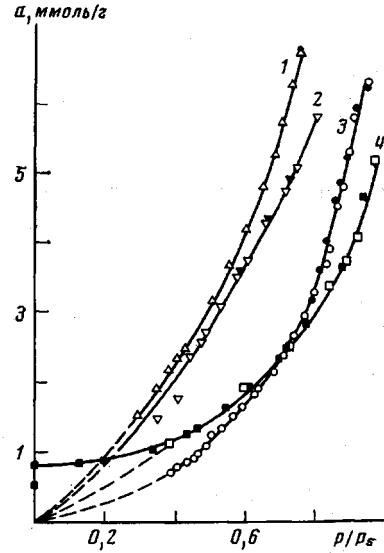


Рис. 3

чину сорбции. Комплекс диоксан — полиуретан довольно прочен, так как после продолжительного откачивания системы наблюдалась остаточная сорбция диоксана (~0,5 ммоль/г). Поскольку часть доступных для молекул диоксана протонодонорных центров оказалась занятой, величина сорбции  $C_4H_8O_2$  при повторных измерениях значительно снижается (рис. 5).

(Пленку после проведения сорбционных измерений первой серии откачивали при комнатной температуре.) После сорбции диоксана существенных изменений в структуре полиуретановой пленки не произошло, о чем свидетельствует воспроизводимость изотерм сорбции хлороформа, измеренных до и после сорбции диоксана (рис. 5). Величина сорбции диоксана зависит от природы олигоэфира, на основе которого получен полиуретан. Полиуретановая пленка, содержащая в своем составе ТМПФ, сорбирует диоксан сильнее, чем олигоэфириуретан на основе ТМПА (рис. 3).

Весьма интересный факт изменения структуры полиуретановой пленки наблюдали в результате сорбции метилового спирта. В области относи-

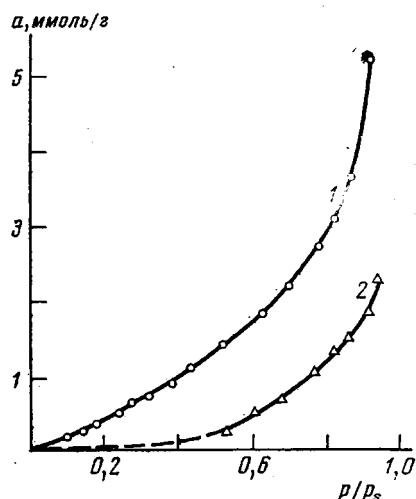


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы сорбции бензола при 25° полиуретанами на основе ТМИА:  
1 — после отверждения в течение 5 суток; 2 — после отверждения в течение 30 суток

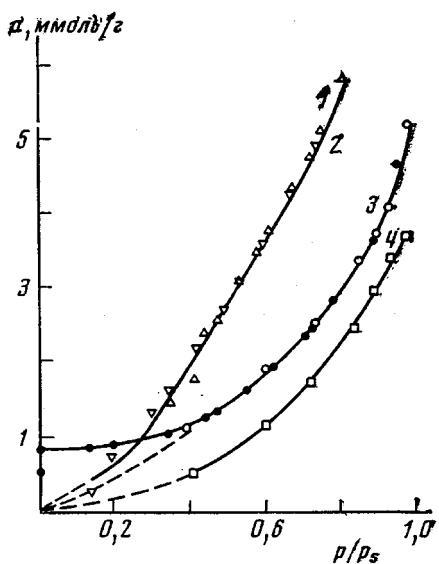


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы сорбции при 25° полиуретаном на основе ТМПА хлороформа (1, 2) и диоксана (3, 4):  
1, 3 — сорбция на исходной пленке, 2 — сорбция  $\text{CHCl}_3$ -пленкой, на которой предварительно проводили две серии сорбции диоксана (откачка при 25°); 4 — вторая серия сорбции диоксана (пояснение в тексте)

тельных давлений  $p/p_s=0,1-0,45$  сорбция метилового спирта выше, чем диоксана, что можно объяснить более сильным взаимодействием  $\text{CH}_3\text{OH}$  со специфическими группами полиуретана и меньшими размерами молекулы. При  $p/p_s$ , равном 0,45, на изотерме сорбции метанола появляется излом, после чего сорбция  $\text{CH}_3\text{OH}$  снижается и становится ниже сорбции диоксана. Снижение сорбции метанола после  $p/p_s=0,45$  и появление площадки воспроизвело на двух образцах полиуретановой пленки на основе ТМПФ. Структурная перестройка происходит в области  $p/p_s \approx 0,45-0,70$  и заканчивается при дальнейшем повышении давления метилового спирта, на что указывает обратимый характер изотермы сорбции в области  $p/p_s > 0,7$ . При  $p/p_s < 0,7$  появляется десорбционный гистерезис под адсорбционной ветвью изотермы, т. е. полиуретановая пленка после сорбции метанола имеет структуру, отличную от исходной.

Аналогичное явление наблюдалось в процессе адсорбции низкомолекулярных веществ органическими кристаллами вследствие снижения их удельной поверхности [14].

Изотермы сорбции всех исследованных низкомолекулярных веществ обрабатывали в координатах уравнения Флори — Ренера [4, 5]. Было об-

наружено, что в широкой области относительных давлений  $p/p_0$  спрямляются только изотермы сорбции хлороформа полиуретанами различного химического строения. К линейному виду можно привести также изотерму сорбции бензола на несформированной полиуретановой пленке. Триэтиламин, метилэтилкетон, ТГФ, диоксан и метанол непригодны для оценки степени сетчатости полиуретановых пленок на основе разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров из-за невыполнимости уравнения Флори — Ренера.

Таким образом, наиболее пригодным сорбатом для определения плотности пространственной сетки исследуемых полиуретанов является хлороформ. Применение сорбатов со значительной способностью к образованию водородных связей может привести к преобладанию поверхностного взаимодействия над объемным и структурным изменениями полиуретана.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
10 III 1976

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Jonway, S. Tong, J. Polymer Sci., 46, 113, 129, 1960.*
2. *A. A. Тагер, Л. Я. Карась, Докл. АН СССР, 165, 1122, 1965.*
3. *Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 34.*
4. *P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.*
5. *C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 63, 1406, 1959.*
6. *Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, В кн.: Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 55.*
7. *Л. Снайдер, В кн.: Современное состояние жидкостной хроматографии, под ред. Дж. Кирклэнда, «Мир», 1974, стр. 106.*
8. *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга, МГУ, 1973, стр. 100.*
9. *Д. Джи, Сб. Химия больших молекул, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 137.*
10. *Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964, стр. 171.*
11. *T. K. Kwei, C. A. Kumins, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1483, 1964.*
12. *Z. Sobczewski, Z. Wielgusz, Polimery tworz. wielkocrasteczk., 20, 24, 1975.*
13. *Н. П. Анухтина, Е. Г. Эренбург, Л. Я. Pannonort, Высокомолек. соед., 8, 105, 1966.*
14. *В. Я. Даудов, А. В. Киселев, Т. В. Силина, Коллоидн. ж., 36, 945, 1974.*