

УДК 541.64:546.26

СОРБЦИЯ ВОДЫ ПОЛИЭФИРМЕЛАМИНОВЫМИ ПЛЕНКАМИ СЕТЧАТОГО СТРОЕНИЯ

Мамаева И. А., Давыдова Е. В., Кабанов Н. М.

Изучена сорбция воды ненаполненными и наполненными полиэфирмеламиновыми пленками на основе карбоксил-, гидроксилсодержащих полизифиров с различной длиной боковой цепи. Сорбция воды ненаполненными пленками является нелокализованной. Введение двуокиси титана приводит к усилению взаимодействия воды с пленками при малых относительных давлениях. Плотность полимерной сетки оказывает влияние на кинетику сорбции. В зависимости от подвижности цепей и наличия внутренних напряжений в процессе сорбции воды происходят структурные превращения, связанные с переупаковкой макрополей полиэфирмеламиновых пленок и имеющие релаксационный характер.

Исследование сорбции воды полимерами посвящено значительное количество работ [1–5]. Особенно важное значение имеет изучение влагопоглощения полимерами сетчатого строения, используемыми в качестве защитных покрытий [6, 7]. В задачу настоящей работы входило изучение сорбции воды ненаполненными и наполненными полиэфирмеламиновыми пленками различного состава и густоты сшивки.

Полиэфирмеламиновые пленки получали на основе карбоксил-, гидроксилсодержащих пентафталевых полизифиров, боковая группа которых представляла собой остаток насыщенных жирных кислот с числом углеродных атомов C_7-C_9 (I) и $C_{16}-C_{18}$ (II). Характеристика полизифиров приведена в работе [8]. Растворителем полизифиров служила смесь бутилцеллозольва (монобутилового эфира этиленгликоля) с водой в соотношении 1 : 1. Пленки наполняли двуокисью титана рутинной модификации марки RN-56 (ФРГ, «Кронос») с удельной поверхностью $S_{\text{d}}=9 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание наполнителя в пленке составило 12 об. %. Свободные пленки толщиной 40–50 мкм получали поливом на поверхность алюминиевой фольги. Отверждение проводили 0,3 вес. ч. гексаметоксиметилмеламина при 150° в течение 30 мин.

Структурные параметры полиэфирмеламиновых пленок, оцененные из изотерм сорбции метилэтилкетона [8, 9], характеризовали молекулярной массой M_c отрезка цепи между поперечными связями. Эти величины для ненаполненных пленок составляют 1500 (I) и 3600 (II), а для наполненных пленок – 950 (I) и 2700 (II).

Изотермы сорбции воды полиэфирмеламиновыми пленками измеряли при 20, 25 и 33° на вакуумной объемной установке с калиброванной микробюреткой. Величину сорбции для наполненных пленок рассчитывали на вес полизифира. Пленки предварительно откачивали до 10^{-5} мм рт. ст. при комнатной температуре. Кинетику сорбции воды полиэфирмеламиновыми пленками определяли при 25° на вакуумной гравиметрической установке типа весов Мак-Бенса – Бакра с кварцевыми спиральями чувствительностью 0,003 г/мм.

Исследуемые полиэфирмеламиновые пленки содержат в своем составе неявившие в поликонденсацию гидроксильные и карбоксильные группы полизифиров, а также третичные аминогруппы, суммарное количество которых для пленок на основе полизифиров I и II составляет соответственно 1,97 и 2,77 ммоль/г.

Кроме того, по данным ИК-спектроскопии [8] в исследуемых пленках возможно существование неразложившегося при 150° карбоксилат-иона. Указанные группы способны образовывать водородные связи с молекулами воды.

Сравнение начальных участков (при $P/P_s < 0,3$) кривых 1 на рис. 1, a и 1, e показывает, что наполнение полимера приводит к увеличению сорбции воды. Поскольку такое увеличение не может быть объяснено только связыванием воды двуокисью титана, так как адсорбция H_2O на TiO_2 относительно мала (рис. 1, e), можно утверждать, что наполнение приводит к возрастанию доступности полярных групп полимера. В ненаполненном состоянии полярные группы могут находиться внутри гло-

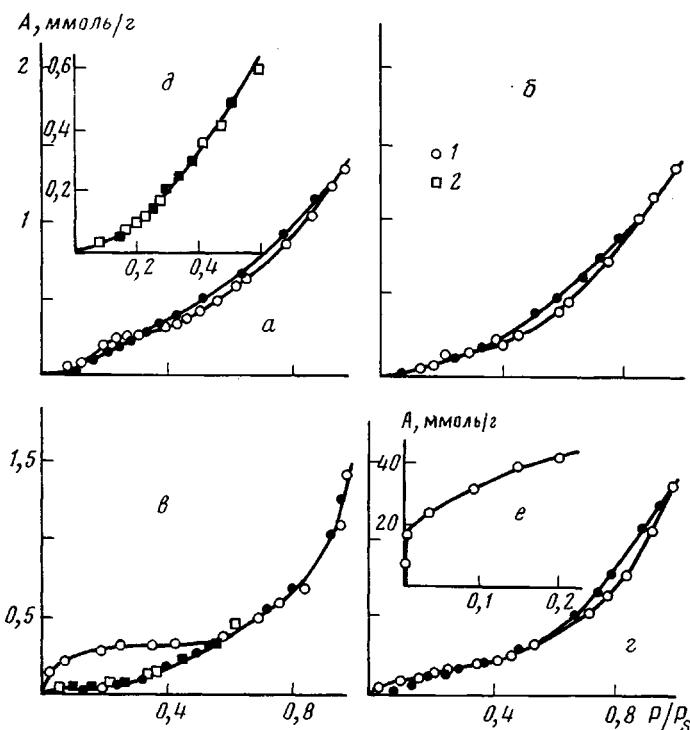


Рис. 1. Изотермы первой (1) и повторной (2) сорбции воды при 25° ненаполненными (а, б, δ) и наполненными (ε, γ) полизифрмеламиновыми пленками на основе полиэфира I (а, ε, δ) и II (б, γ). ε – изотерма адсорбции H_2O на порошке TiO_2 . (Величина A выражена в мкмоль/г). Здесь и на рис. 2 светлые точки – сорбция, темные – десорбция

бул, являющихся элементами надмолекулярной структуры как исследуемых пленок [9], так и большинства сетчатых полимеров [10]. Видимо, внутренние термоусадочные напряжения в граничном слое, структура которого отличается от структуры полимерной матрицы [11], приводят к разрыхлению таких глобул и, следовательно, к возрастанию сорбции воды на открывшихся функциональных группах. Более того, при наполнении полимера взаимодействие полимер – вода усиливается настолько, что становится более выгодным, чем взаимодействие вода – вода, преобладающее в ненаполненном полимере. Это следует из формы начального участка сорбционных кривых для наполненных и ненаполненных полимеров (рис. 1). Анализ этих изотерм по соотношению Зимма – Ландберга [12, 13] показывает, что кластерная функция для ненаполненного полимера положительна во всей области P/P_s , тогда как в случае наполненного она отрицательна вплоть до $P/P_s \approx 0,5$. Выпуклый характер начальных участков изотермы сорбции в случае наполненного полимера может быть объяснен широким распределением центров адсорбции по энергиям их взаимодействия с водой. Сорбционными центрами с различными энергиями сорбции могут быть группы OH , COOH и аминогруппы в граничном слое и в матрице полимера. Постепенное заполнение адсорбционных центров, начинающееся с тех, которые способны взаимодействовать с молекулами воды с большей энергией, приводит к изменению формы начальной области изотермы наполненных полизифрмеламиновых пленок.

Определяющее влияние доступности функциональных групп полимера на сорбцию паров воды при малых P/P_s подтверждается также и тем, что величина сорбции возрастает с увеличением температуры (рис. 2, ε). При 33° полимер находится в расстеклованном состоянии ($T_c \approx 27^\circ$) [8, 9], вследствие чего сорбционные центры становятся более доступными для молекул воды.

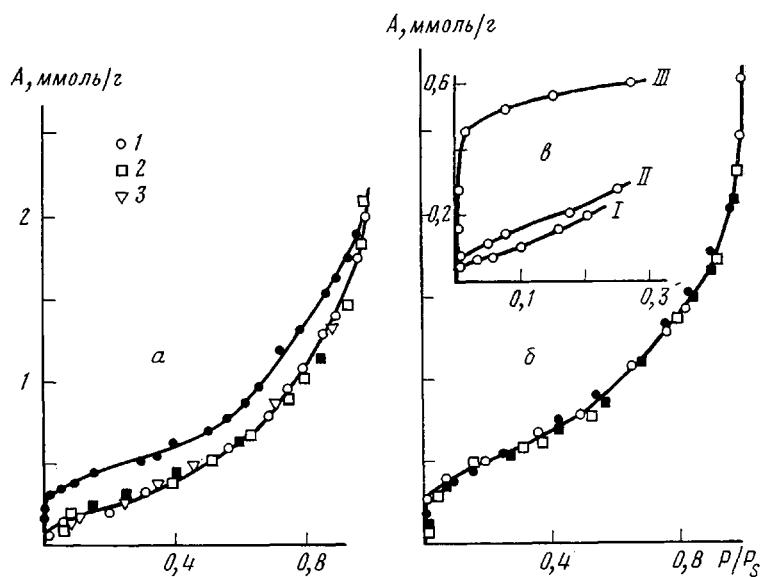


Рис. 2. Изотермы сорбции воды при 20 (а) и 33° (б) наполненной пленкой на основе полиэфира I для трех (1, 2, 3) последовательных серий измерений сорбции, в — начальные области сорбции H_2O при 20 (I), 25 (II) и 33° (III)

Для понимания механизма сорбции воды полимера сетчатого строения необходимо измерение полного цикла сорбции (адсорбционной и десорбционной ветвей и последующих серий сорбции). Это позволяет судить о структурных изменениях в полимерных пленках под действием паров воды. Для изотерм сорбции воды, измеренных вблизи T_c (25°), при относительных давлениях до 0,3–0,5 гистерезис имеет аномальный вид: десорбционная ветвь располагается под адсорбционной (рис. 1). Подобного типа аномалии возможны в случае изменения структуры адсорбента в процессе адсорбции [14]. Такие изменения должны носить релаксационный характер. Действительно, структурные превращения в полиэфирмеламиновых пленках завершаются за первый цикл сорбция — десорбция воды, изотермы повторного цикла совпадают с десорбционной ветвью изотермы первой серии (рис. 1).

Движущей силой этих структурных изменений являются запасенные внутренние напряжения (например, термические). Очевидно, что при наполнении пленок должен наблюдаться существенный рост этих напряжений как из-за разницы модулей упругости полимера и наполнителя, так и из-за увеличения плотности сетки. Это приводит к наблюдаемому увеличению аномальной гистерезисной петли (рис. 1). Понижение внутренних напряжений должно иметь место при уменьшении плотности сетки. В соответствии с этим при переходе от полиэфира I к менее сплошному полиэфиру II аномальный гистерезис при $P/P < 0,3$ проходит (рис. 1, б и 1, г). Понижение внутренних напряжений при расстекловывании образца также приводит к исчезновению гистерезиса (рис. 1, в и 2, б). Заметные изменения структуры наполненного полимера, видимо, локализованы в граничном слое полимер — наполнитель, внутренние напряжения в котором больше и связаны с глобуллизацией и уменьшением доступности функциональных групп. Это согласуется с тем, что изотерма сорбции второй серии даже для наполненного полимера выпукла к оси давлений, т. е. переупаковка макроцепей приводит к снижению взаимодействия молекул H_2O как с ненаполненными, так и наполненными полиэфирмеламиновыми пленками (рис. 1).

Кроме наличия внутренних напряжений для осуществления структурных перестроек исследуемых пленок при сорбции воды необходима некоторая подвижность макроцепей полимера. При понижении температуры от 25 до 20° (ниже T_c) для наполненной пленки на основе поли-

**Сорбционные характеристики наполненных полиэфирмеламиновых пленок
при $P/P_s = 0,9$**

Пленка на основе	Вид пленки	Т°	Сорбция H_2O , ммоль/г	Ф ₁ при сорбции паров		
				воды	метанола	метилэтилкетона
ПЭ-I	Ненаполненная	25	1,15	0,025	0,176	0,35
	Наполненная	20	1,50	0,04	—	—
	То же	25	0,9	0,024	0,194	0,33
	»	33	1,70	0,046	—	—
ПЭ-II	Ненаполненная	25	1,05	0,025	0,183	0,34
	Наполненная	25	1,00	0,025	0,14	0,29

эфира I картина сорбции существенно меняется. Наблюдается резкий рост сорбции воды, начиная с $P/P_s \approx 0,4$, и широкая гистерезисная петля во всей области относительных давлений (рис. 2, а). При этом десорбционная ветвь идет выше адсорбционной, т. е. аномальный гистерезис, характерный для релаксационного процесса в наполненной пленке на основе полиэфира I, не наблюдается. Тем не менее в этих пленках имеют место структурные изменения, не сопровождающиеся уменьшением количества сорбционных центров (адсорбционные ветви повторных серий практически совпадают). Об этом свидетельствует существенное уменьшение гистерезиса при повторных циклах адсорбция — десорбция. Природу указанных изменений по изотермам сорбции установить трудно. Можно полагать, что гибкость, подвижность цепей, а также способность воды к кластерообразованию являются важными факторами не обратимости изотерм.

При высоких относительных давлениях для наполненных и ненаполненных полиэфирмеламиновых пленок наблюдается резкий рост сорбции воды. Несмотря на различие в структуре сетки величины сорбции и объемные доли Φ_1 в исследуемых пленках при значениях P/P_s , близких к насыщению, практически одинаковы и только изменение температуры опыта приводит к увеличению сорбции и объемной доли воды (таблица). Густота сетки оказывает влияние лишь на кинетику сорбции (достижение равновесной величины сорбции было более длительным для наполненных и ненаполненных пленок на основе полиэфира I). Следует отметить, что Φ_1 для воды значительно ниже, чем, например, для метанола и метилэтилкетона. В среднем поглощение этих низкомолекулярных веществ при 25° и $P/P_s = 0,9$ составляет соответственно 2, 4, 15 и 25% (при 33° — ~3%). Обработка сорбционных данных по уравнению Флори — Ренера [15] показала, что указанное уравнение в линейной форме выполняется только для изотермы сорбции метилэтилкетона, т. е. только в этом сорбате исследуемые полиэфирмеламиновые пленки переходят в высокоэластическое состояние. Очевидно, набухания пленок в парах воды практически не наблюдается, и увеличение сорбции в области больших значений P/P_s можно объяснить способностью молекул воды взаимодействовать друг с другом за счет водородных связей с образованием кластеров [4, 16].

Таким образом, в зависимости от подвижности макроцепей полимера и наличия внутренних напряжений, при сорбции паров воды полиэфирмеламиновыми пленками осуществляются структурные перестройки релаксационного характера. Подобные изменения структуры для полиуретанов и ненасыщенных полиэфиров сетчатого строения наблюдались ранее [17, 18]. По-видимому, они характерны для гидрофобных полимеров сетчатого строения с полярными группами. Величина сорбции воды такими полимерами при больших P/P_s практически не зависит от густоты сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роджерс К. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс / Под ред. Бэра Э. М.: Химия, 1967, с. 200.
2. Barrie J. A. In: Diffusion in Polymers / Ed. by Crank J., Park G. S. L.-N. Y.: Acad. Press, 1968, p. 259.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 92.
4. Комарова Т. П., Маркелов М. А., Ненахов С. А., Семененко Э. И., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 264.
5. Тростянская Е. Б., Бельник А. Р., Пойманов А. М., Бабаевский П. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1778.
6. Funke W. J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1979, v. 62, № 2, p. 63.
7. Funke W., Haagen H. Industr. and Engng Chem. Prod. Res. Dev., 1979, v. 17, № 1, p. 63.
8. Мамаева И. А., Александрова Н. А., Давыдова Е. В., Уваров А. В., Каракина М. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 16, с. 2018.
9. Мамаева И. А., Амфитеатрова Т. А., Давыдова Е. В., Каракина М. И. В кн.: Исследования в области лаковых смол и лакокрасочных материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1978, с. 18.
10. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф., Иржак В. И. ЖВХО им. Менделеева, 1978, т. 23, № 3, с. 272.
11. Липатов Ю. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 3, с. 305.
12. Zimm B. H. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 5, p. 934.
13. Zimm B. H., Lundberg J. L. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 4, p. 425.
14. Давыдов В. Я., Киселев А. В., Силина Т. В. Коллоид. журн., 1974, т. 36, № 5, с. 945.
15. Rogers C., Stannett V., Szwarc M. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 9, p. 1406.
16. Gregg S., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970, с. 217.
17. Давыдов В. Я., Давыдова Е. В., Еремеева Т. В., Каракина М. И. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига: Рижский политехн. ин-т 1977, с. 239.
18. Прокофьева Т. А., Давыдова Е. В., Каракина М. И., Майорова Н. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 174.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
23.VIII.1983

SORPTION OF WATER BY POLYESTER-MELAMINE FILMS OF NETWORK STRUCTURE

Mamaeva I. A., Davydova Ye. V., Kabanov N. M.

Summary

Sorption of water by unfilled and filled polyester-melamine films on the basis of hydroxyl- and carboxyl-containing polyesters having various length of side chains has been studied. Sorption of water by unfilled films is non-localized, while introducing of titanium dioxide results in intensification of interaction of water with films at small relative pressures. The density of a polymer network affects the kinetics of sorption. Depending on mobility of chains and existence of internal stresses the structural transformations proceed during sorption related with repacking of macrochains of polymer films and having the relaxational character.