

УДК 541.64:546.212

СОРБЦИЯ ВОДЫ СЕГМЕНТИРОВАННЫМИ ПОЛИУРЕТАНАМИ

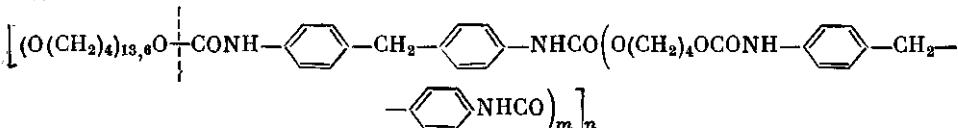
Разумовский Л. П., Заиков Г. Е.

Исследована диффузия воды в полиуретан марки Витур Т-0533. Показано, что растворимость воды в сегментированных полиуретанах зависит от концентрации уретановых групп и доступности макромолекул полимера молекулам воды. Предложен способ оценки степени кристалличности образцов, основанный на изотопном $H \rightarrow D$ -обмене. С использованием метода групповых вкладов, теории полимолекулярной адсорбции и теории Флори – Хаггинса проведен анализ полученных данных.

Сегментированные полиуретаны (СПУ) представляют собой соединения, состоящие из гибкого олигоэфирного (либо олигодиенового) и жесткого полиуретанового блоков. Жесткий блок в отличие от гибкого обеспечивает сильное межмолекулярное взаимодействие в цепи, общий эффект от которого можно сравнивать с эффектом спивания цепей химическими связями. Поэтому исследовано межмолекулярное взаимодействие и распределение их по типам является весьма важным для блок-сополиуретанов [1]. Высокая степень упорядоченности жесткого блока сопровождается расслоением в системе и приводит к различию в физико-химических свойствах материалов [2, 3].

Ранее [4] для изучения структурной неоднородности СПУ был предложен метод изотопного $H \rightarrow D$ -обмена. Метод основан на том, что дейтериирующий агент, проникая в аморфную fazу жесткого блока, участвует в реакции изотопного обмена с подвижным атомом водорода в уретановой группе. Доля групп, обменявших водород на дейтерий под действием дейтерирующего агента, называется доступностью f .

В настоящей работе указанный метод был использован при изучении растворимости воды в полиуретанах. Объектами исследования служил полимер марки Витур Т-0533 (разработка ВНИСС, г. Владимир), а также образцы, изготовленные из этого полиуретана, предварительно переосажденного в водно-спиртовой смеси из раствора в DMAA. Исследованные СПУ представляли собой полимеры, полученные на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, 1,4-бутандиола и политетраметиленоксида.



Штриховая линия отделяет гибкий олигоэфирный блок от жесткого уретанового¹. Концентрация групп NH в переосажденном и непереосажденном образцах составляла соответственно 2,7 и 3,2 моль/кг. Плотность образцов, определенная методом гидростатического взвешивания, $\approx 1,14$ г/см³.

Дейтерирование пленок ($l < 300$ мкм) проводили в водных растворах D_2O в течение 0,25–48 ч в зависимости от температуры эксперимента и толщины образца. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0,5^\circ$. После дейтерирования пленки вакуумировали в течение 1–2 ч при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и записывали ИК-спектры на приборе ИКС-22А. Затем, зная коэффициент экстинкции полосы поглощения группы ND ($\varepsilon_{ND}^{2490} = 8$ м²/моль) при 2490 см⁻¹, рассчитывали концентрацию доступных групп NH и значение f (при относительном давлении паров воды $p/p_0 = 1,0$). Изотопный $H \rightarrow D$ -обмен пленок проводили в водных растворах D_2O , поскольку для толстых пленок ($l < 50$ мкм) интенсивность полосы 2490 см⁻¹ при дейтерировании в чистой D_2O очень большая. Варьируя концентрацией водных растворов D_2O , подбирали оптимальную оптическую плотность. Специальными опытами было

¹ Весовая доля гибкого сегмента для всех полиуретанов составляет $\sim 50\%$.

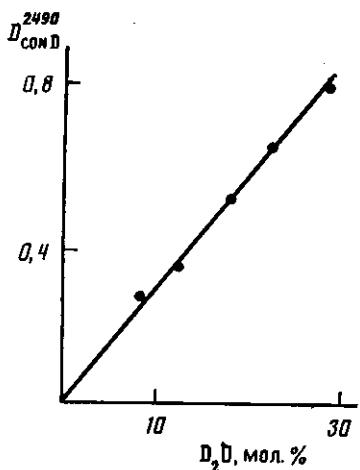


Рис. 1

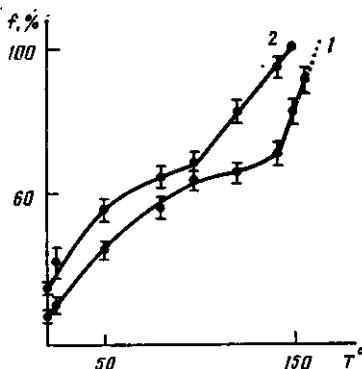


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности полосы поглощения 2490 см^{-1} от концентрации D_2O для пленки из непереосажденного СПУ. $l=240 \text{ мкм}$

Рис. 2. Зависимость доступности от температуры для пленок СПУ типа 1 (1) и 2 (2)

показано, что глубина изотопного обмена пропорциональна мольной доле D_2O ($c_{\text{D}_2\text{O}} \leq 30\%$). Сказанное выше наглядно иллюстрирует рис. 1.

Сорбционно-диффузионные измерения проводили на весах Мак-Бена при 25° ; чувствительность кварцевой спиралы $1,27 \text{ мг/мм}$, навеска $80-95 \text{ мг}$. Коэффициент диффузии воды в полиуретаны определяли интервальным методом и рассчитывали по уравнению [5]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right), \quad (1)$$

где M_t и M_∞ – изменение веса пленки к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия.

Термограммы образцов снимали на дифференциальном сканирующем калориметре марки ДСМ-2М в интервале $20-200^\circ$ на образцах весом $20-25 \text{ мг}$ при постоянной скорости нагревания 16 град/мин .

Закалку пленок из непереосажденного СПУ проводили, постепенно их нагревая в сушильном шкафу до $165 \pm 10^\circ$ с последующим резким охлаждением в жидким азотом.

Изменение значений доступности закаленного и исходного образцов в зависимости от температуры представлено на рис. 2. Видно, что с увеличением температуры f образцов возрастает, причем для закаленного образца 1 она во всем интервале температур ниже, чем у исходного образца 2. В диапазоне температур $80-100^\circ$ для пленок 2 и $100-140^\circ$ для пленок 1 наблюдается замедление роста доступности с температурой, что вызвано, по нашему мнению, завершением аморфизации слабоупорядоченных областей жесткого блока. Дальнейшее увеличение температуры приводит уже к разрушению кристаллической фазы жесткого блока и возрастанию доступности. При 140° пленка 2 становится полностью доступной молекулам воды, на что указывают данные как изотопного $\text{H} \rightarrow \text{D}$ -обмена в водных растворах D_2O , так и данные по дейтерированию в чистой D_2O : исчезает полоса, соответствующая валентным колебаниям групп NH при 3370 см^{-1} .

Из приведенных результатов следует, что при 140° происходит полное разрушение кристаллической фазы полимера. Таким образом, анализируя зависимость доступности от температуры, можно оценивать степень кристалличности СПУ: в данном случае степень кристалличности пленок 1 и 2 равна $\sim 35\%$. Несмотря на одинаковые значения кристалличности, степень упорядоченности жесткого блока пленок 1 и 2 как в аморфной, так и кристаллической фазах различная. Например, f для пле-

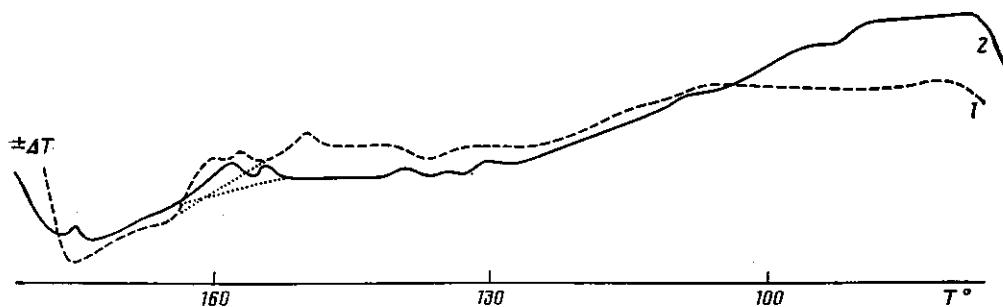


Рис. 3. Термограммы ДСК для пленок СПУ типа 1 (1) и 2 (2)

пленок 1 и 2 при 25° составляет соответственно 30 и 39%. Что касается различий в кристаллической фазе, то для закаленного образца температура плавления кристаллитов выше, а температурный диапазон уже, чем для исходного образца (рис. 2, 3). Эти факты свидетельствуют о более высоком совершенстве структуры пленок, подвергнутых термической обработке.

Результаты, полученные методом изотопного H→D-обмена, не противоречат данным дифференциальной сканирующей калориметрии: на термограммах наблюдается смещение максимума $T_{\text{пл}}$ от пленки 2 к пленке 1, $T_{\text{пл}}$ повышается с 154 до 160°; сопоставление результатов, представленных на рис. 3, указывает на то, что степень кристалличности пленок 1 и 2 практически одинакова.

Некоторое различие в значениях $T_{\text{пл}}$, найденных методом ДСК и полученных методом изотопного обмена, вполне объяснимо, если учесть недекватность условий экспериментов: при изотопном обмене определяется $T_{\text{пл}}$ образца, содержащего несколько процентов воды в полимерной матрице, а методом ДСК – $T_{\text{пл}}$ исходного полиуретана. Из литературных данных известно [6, 7], что вода, проникая в полимерную матрицу, может оказывать на нее пластифицирующее воздействие, в результате чего $T_{\text{пл}}$ образцов будет понижаться. Нами также наблюдались подобные явления у поликапроламида и ПА-12: температура плавления понижалась в присутствии воды почти на 60° [8].

Зная значения доступности, можно перейти к анализу данных по растворимости воды в СПУ. Так как растворимость воды в олигоэфирах не превышает 0,2% [9], а в СПУ – более 1,3%, можно предположить, что вода растворяется главным образом в жестком блоке. Тогда содержание воды в полимере будет зависеть от степени упорядоченности жесткого блока. На рис. 4 представлены изотермы сорбции воды пленками 1 и 2. Из этих данных видно, что чем выше доступность, тем выше растворимость воды в полимерной матрице при всех значениях p/p_0 . Пересчет изотерм сорбции с учетом доступности приводит к тому, что изотермы практически сливаются.

Таким образом, использование необходимых методом изотопного H→D-обмена значений доступности полимерной матрицы позволяет связать растворимость воды в СПУ со структурой жесткого блока.

Помимо надмолекулярной структуры на растворимость воды в СПУ влияет химический состав последнего. Это отчетливо видно, если сопоставить изотермы сорбции воды пленками переосажденного и непереосажденного СПУ, имеющих одинаковую доступность жесткого блока: растворимость воды в пленках непереосажденного СПУ почти в 2 раза выше. При этом увеличение растворимости не пропорционально увеличению уретановых групп и поэтому не может быть объяснено по методу групповых вкладов. Метод основан на том, что каждой функциональной группе макромолекулы приписывают способность связывать определенное количество молекул воды [10].

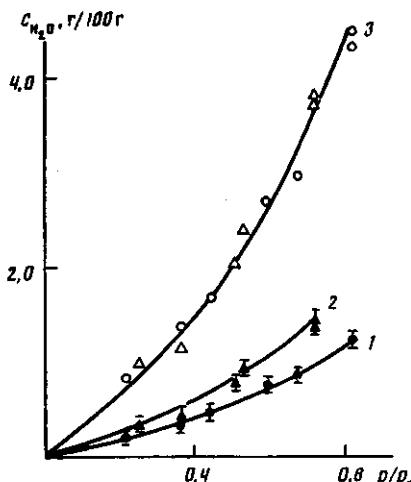


Рис. 4

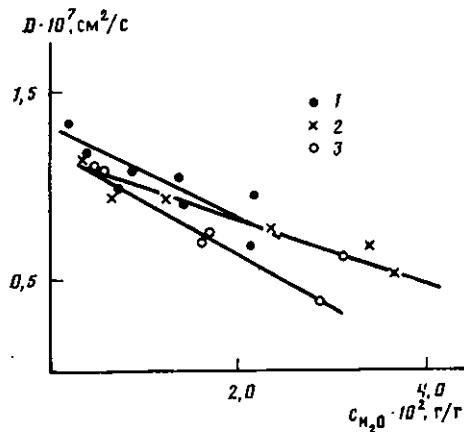


Рис. 5

Рис. 4. Растворимость воды в пленках СПУ без учета (1, 2) и с учетом доступности (3): 1 – пленка 2, 2 – пленка 1, 3 – пленки 1 и 2

Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации воды для пленок из переосажденного СПУ (1), а также для пленок типа 2 (2) и 1 (3). 1 – $f=0,33$

Рис. 6. Усредненные экспериментальные данные (точки) по сорбции воды пленками переосажденного (1) и непереосажденного СПУ (2), а также кривые, рассчитанные по уравнению (3) с использованием значений n соответственно 8 и 6

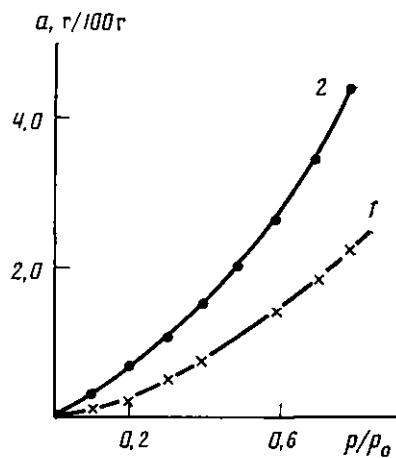


Рис. 6

Для описания характера изотерм сорбции нами были использованы уравнения, вытекающие из теории полимолекулярной адсорбции [11, 12]

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{Ca_m} + \frac{C-1}{Ca_m} p/p_0 \quad (2)$$

$$a = \frac{a_m C p/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n}{1+(C-1)p/p_0 - C(p/p_0)^{n+1}}, \quad (3)$$

где a – концентрация сорбированного вещества; a_m – концентрация вещества в сплошном монослое; C – константа, связанная с теплотой сорбции; n – число сорбционных слоев.

В координатах уравнения (2) (уравнение БЭТ) линейность соблюдается только на начальном участке изотерм сорбции до $p/p_0 \approx 0,4$. Согласно работе [13], отклонение изотерм сорбции от линейности можно объяснить завершением на этой стадии заполнения мономолекулярного слоя. Дальнейшее увеличение содержания воды в полимерной матрице сопровождается ее набуханием и ослаблением водородных связей из-за удаления уретановых групп на большие расстояния. В результате становится возможной гидратация новых активных центров, а также образование водных кластеров. Последнее может приводить к понижению коэффициентов диффузии с увеличением содержания воды в полимерной матрице. Действительно, как видно из рис. 5, для всех образцов такое явление имеет место.

Зависимость параметра Флори – Хаггинса от относительного давления паров воды для пленок, изготовленных из переосажденного и непереосажденного СПУ

p/p_0	Значение χ		p/p_0	Значение χ	
	переосажден- ный образец	непереосажден- ный образец		переосажден- ный образец	непереосажден- ный образец
0,1	2,86	2,43	0,6	2,76	2,21
0,2	2,91	2,39	0,7	2,71	2,16
0,3	2,93	2,31	0,8	2,67	2,09
0,4	2,88	2,30	0,85	2,64	–
0,5	2,84	2,26			

Уравнение (3) отличается от уравнения БЭТ тем, что при его выводе делается попытка учесть роль упругих сил, возникающих при набухании и препятствующих адсорбции воды в твердом теле: возможность образования сорбционных слоев ограничивается конечным числом n . При $n \rightarrow \infty$ уравнение (3) сводится к уравнению (2). Видоизмененное уравнение БЭТ описывает экспериментальные данные во всем исследованном диапазоне относительных давлений пара (рис. 6). Термодинамический и стерический факторы ограничивают возможность образования сорбционных слоев конечным числом n , равным 6 или 8 в зависимости от СПУ. В переосажденном СПУ концентрация уретановых групп ниже, водородных связей меньше, поэтому степень набухания, а следовательно, и n также должны быть меньше.

К сожалению, несмотря на формальное описание процесса сорбции, с позиций теории полимолекулярной адсорбции нельзя объяснить, почему рассчитываемые из экспериментальных данных значения a_m для переосажденного и непереосажденного СПУ отличаются в 2 раза – соответственно 0,41 и 1,04 ммол/г доступной фазы.

В заключение была сделана попытка обработать экспериментальные данные, исходя из теории Флори – Хаггинса, согласно которой при $\bar{V}_1 \ll \bar{V}_2$ изменение химического потенциала растворителя в системе $\Delta\mu$ выражается уравнением [14]

$$\Delta\mu/RT = \ln(p/p_0) = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2, \quad (4)$$

где χ – безразмерный параметр Флори – Хаггинса, φ_2 – объемная доля полимера, \bar{V}_1 и \bar{V}_2 – парциальные мольные объемы сорбата и полимера.

Из представленных в таблице данных видно, что с помощью уравнения (4) нельзя описать изотерму сорбции, поскольку величина параметра χ является функцией концентрации воды в полимерной матрице.

Из результатов проведенного анализа следует, что ни одна из моделей не дает объяснения всех полученных данных. Для более полного представления о картине сорбции необходимы дополнительные эксперименты, в частности посвященные изучению влияния весовой доли жесткого блока (концентрации уретановых групп) на растворимость воды в сегментированном полиуретане, на характер изотерм сорбции, на зависимость коэффициента диффузии воды от концентрации. Наличие такой информации позволит предложить механизм сорбции, наилучшим образом отвечающий экспериментальным данным. Хотя в результате проделанной работы этого сделать не удалось, в работе показана возможность использования значений доступности f , определяемой методом изотопного $H \rightarrow D$ -обмена, для сопоставления влагопоглощения СПУ с различной надмолекулярной структурой и предложен способ оценки степени кристалличности жесткого блока путем изучения зависимости f от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керча Ю. Ю. // Полимеры-80. Киев, 1980. С. 89.
2. Camberlin Y., Pascault J. P., Letoffe M., Claudy P. // Caoutchous et plastiques. 1982. V. 59. № 621. P. 153.
3. Takahara A., Tashita J., Kajijama T., Takayanagi M., Macknight W. J. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 978.

4. Разумовский Л. П., Дмитриев Е. В., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 226.
5. Crank J. // The Mathematics of Diffusion. L., 1956. 347 p.
6. Kettle G. J. // Polymer. 1977. V. 18. № 7. P. 742.
7. Batzer H., Kreibich U. // Polymer Bull. 1981. V. 5. № 11/12. P. 585.
8. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
9. Каталог // Простые олигоэфиры и полиуретановые материалы на их основе. М., 1977. 27 с.
10. Ван-Кревелен Д. В. // Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
11. Брунауэр С. // Адсорбция газов и паров. Т. 1. М., 1948. 783 с.
12. Бэр Э. // Конструкционные свойства пластмасс. М., 1967. 463 с.
13. Лебедева В. Н., Андрианова Г. П., Чалых А. Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 10. С. 1286.
14. Тагер Л. А. // Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.VIII.1987

SORPTION OF WATER BY SEGMENTED POLYURETHANES

Razumovskii L. P., Zaikov G. Ye.

Summary

Diffusion of water into Vitur T-0533 polyurethane has been studied. The water solubility in segmented polyurethanes is shown to depend on the concentration of urethane groups and accessibility of polymer macromolecules for water molecules. The method of evaluation of samples crystallinity based on the isotope H→D exchange is proposed. The obtained data are analysed using the group contributions method, polymolecular adsorption theory and Flory-Huggins theory.