

УДК 541.64:532.73

НАБУХАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2005 г. Р. Г. Макитра*, Р. Е. Пристанский, И. Ю. Евчук****

***Институт геологии и геохимии горючих ископаемых Национальной академии наук Украины
79060 Львов, ул. Научная, 3а**

****Отделение физикохимии и технологии горючих ископаемых Института физической химии
им. Л. В. Писаржевского Национальной академии наук Украины
79060 Львов, ул. Научная, 3а**

Поступила в редакцию 06.09.2004 г.
Принята в печать 29.06.2005 г.

Связь между степенью набухания каучуков и свойствами среды не может удовлетворительно характеризоваться посредством одного какого-либо параметра растворителя. Количественное описание возможно только с помощью многопараметровых уравнений, учитывающих как структурные характеристики растворителей, так и их способность к взаимодействию с макромолекулами полимера. Показано, что степень набухания полиуретанового каучука зависит от неспецифического взаимодействия растворителей с полимером, благоприятствующего набуханию, и противодействующих ему плотности энергии когезии и величине мольного объема жидкости, причем наибольший вклад вносит последний фактор.

Процессы набухания полимеров имеют важнейшее теоретическое и прикладное значение. Нами было высказано предположение, что степень набухания (величина $\lg Q$) не может однозначно определяться одной какой-либо характеристикой растворителя, так как при его проникновении в структуру полимера будут происходить различные сольватационные процессы, и только суммирование в соответствии с принципом линейности свободных энергий вкладов отдельных взаимонезависимых энергетических эффектов определяет изменение термодинамического потенциала системы. Можно предположить также влияние структурных факторов, в том числе размеров молекул жидкости, на легкость их проникновения в полимер.

Закономерности набухания полимеров в органических жидкостях преимущественно рассматривают на основании подхода Флори–Хаггинса, основывающегося на теории регулярных растворов Гильдебранда [1–4]. Согласно этому подходу, максимальная степень набухания (т.е. количество жидкости Q , абсорбированной единицей массы) достигается в растворителях, параметр растворимости которых δ равен таковому для полимера. Однако реально получаемые экспериментальные данные плохо согласуются с теоретическими колоколообразными кривыми, а относительно совпадающие зависимости наблюдаются только в

пределах гомологических рядов или близких по строению растворителей [5]; в частности, это относится и к полиуретанам [6], а также к природным полимерам – углям [7].

В связи с этим в последнее время наметились попытки связать величины Q с различными иными характеристиками растворителей, такими как эмпирические параметры электрофильтности Райхардта E_T [8], донорные числа Гутмана DN [9], мольные объемы растворителей V_M [10]. Но во всех случаях удовлетворительные зависимости рассчитаны, как правило, только в пределах отдельных групп растворителей. В частности, в работе [10] при анализе зависимостей $\lg Q - V_M$ для различных полимеров получение хотя бы приближенно линейных зависимостей возможно только при отдельном рассмотрении данных для алканов (причем, к ним отнесены также тетралин, циклогексан и циклогексанон), ароматических соединений (включая нитробензол и анилин) и сложных эфиров.

Для обобщения данных по набуханию полимеров нами было предложено использовать расширенное “сольватационное” уравнение Коппеля–Пальма [11]

$$\begin{aligned} \lg Q = & a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + \\ & + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M, \end{aligned} \quad (1)$$

E-mail: vfh@org.lviv.net (Евчук Ирина Юрьевна).

где функции показателя преломления n и диэлектрической проницаемости ϵ характеризуют поляризуемость и полярность молекул и соответственно способность растворителей к неспецифической сольватации; B – основность растворителей по Коппелю–Пальму, E_T – электрофильтность по Райхардту определяют возможную специфическую сольватацию; квадрат параметра растворимости Гильдебранда δ пропорционален энергии самоассоциации (когезии) жидкой среды, а мольный объем V_M характеризует структурные факторы.

Применение этого уравнения дало возможность не только удовлетворительно описать, но и согласовать со свойствами растворителей данные по набуханию ряда полимеров – ПЭ [11], поли-*cis*-изопрена [12], ПБ [13]. Оказалось, что во всех трех исследованных случаях коэффициент при V_M имеет отрицательное значение, т.е. увеличение мольного объема растворителя противодействует проникновению его молекул в структуру полимера. В случае ПЭ факторы $f(n)$ и $f(\epsilon)$ (т.е. возможная неспецифическая сольватация полимера) способствуют его набуханию (знак “плюс” при соответствующих членах); в то же время параметр E_T (способность к электрофильтной сольватации) противодействует данному процессу, что неудивительно, учитывая гидрофобность и неполярность ПЭ, а высокие значения E_T характерны для спиртов, протонсодержащих аминов и т.п.

Подобные обобщения были получены также для набухания относительно малополярных поли-

cis-изопрена и ПБ, а также и с меньшей степенью точности, для энталпий процесса их набухания. Представлялось целесообразным проверить применимость такого подхода для случая набухания полиуретанов, содержащих полярные амидные группы, способные к специфической сольватации.

Исходные данные были взяты из работ Aminabhavi с сотрудниками [10, 14–16]. В качестве исходного полимера использовали полимер Vibrathane B600, т.е. продукт взаимодействия полипропиленоксида с толуилендиизоцианатом, стабилизированный добавкой 4,4'-метилен-бис-*o*-хлоранилина. ММ сегментов полиэфирдиола составляла 300–6000, а ароматической части 500–3000.

Набуханию подвергали пластинчатые образцы. Степень набухания контролировали гравиметрически. Данные представлены в миллиолях на грамм полимера для 25°C (табл. 1), 44 и 60°C.

Свойства растворителей указаны в обзорах [17, 18].

Значимость отдельных членов уравнения определялась, согласно рекомендациям группы, по корреляционному анализу при IUPAC [19] путем их поочередного исключения.

Описание данных табл. 1 с помощью уравнения (1) приводит к выражению с недостаточно высоким значением множественного коэффициента корреляции $R = 0.943$, хотя само уравнение является адекватным согласно критерию Фишера для соответствующего числа степеней свободы при степени достоверности $\alpha = 0.95$. Исключение из рассмотрения наиболее отклоняющихся данных для всего двух растворителей (1,1,2,2-тетрахлорэтана и циклогексанона) позволяет получить выражение с приемлемым значением $R = 0.965$:

$$\begin{aligned} \lg Q = & -0.002 + (6.93 \pm 0.93)f(n) + \\ & + (1.30 \pm 0.69)f(\epsilon) + (1.00 \pm 0.55) \times 10^{-3}B - \\ & - (3.13 \pm 17.1) \times 10^{-3}E_T - (1.04 \pm 0.57) \times 10^{-3}\delta^2 - \\ & - (10.8 \pm 1.09) \times 10^{-3}V_M \end{aligned} \quad (2)$$

(количество растворителей $N = 36$, $R = 0.965$, стандартное отклонение $S = 0.128$).

На рис. 1 представлено соотношение между экспериментальными и расчетными величинами $\lg Q$.

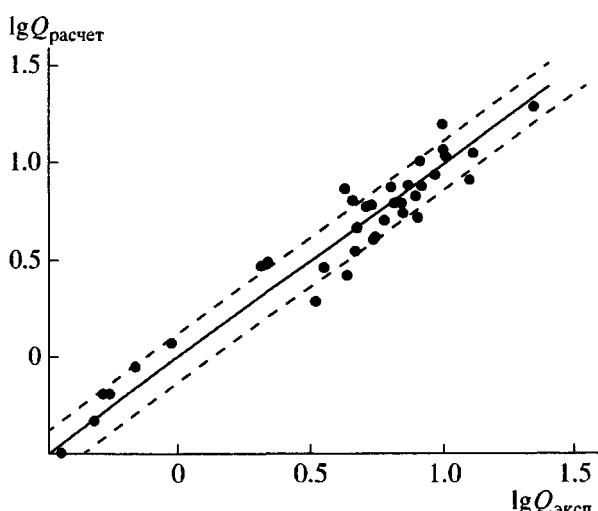


Рис. 1. Соотношение между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (2) значениями степени набухания полиуретана. Штриховые линии ограничивают коридор ошибок $S = 0.131$.

Таблица 1. Экспериментальные [10, 14–16] и рассчитанные по уравнению (3) величины степени набухания полиуретана при 25°C

Растворитель	Q , ммоль/г	$\lg Q_{\text{эксп}}$	$\lg Q_{\text{расчет}}$	$\Delta \lg Q$	V_M , см ³ /моль
Гексан	0.950	-0.0223	0.0870	-0.109	131.61
Гептан	0.687	-0.1630	-0.0305	-0.133	147.46
Октан	0.542	-0.2660	-0.1576	-0.108	162.60
Изооктан	0.510	-0.2924	-0.1626	-0.130	165.10
Нонан	0.473	-0.3251	-0.2904	-0.0348	178.64
Декан	0.354	-0.4510	-0.4434	-0.0076	194.89
Циклогексан	2.080	0.3181	0.4758	-0.158	108.09
Бензол	9.160	0.9619	0.8864	0.0755	89.41
Толуол	6.780	0.8312	0.7406	0.0906	106.85
<i>n</i> -Ксиол	5.430	0.7348	0.5645	0.170	123.30
Мезитилен	3.530	0.5478	0.3992	0.149	139.11
Тетралин	4.590	0.6618	0.5828	0.0790	136.27
Тетрахлорметан	6.880	0.8376	0.7425	0.0951	96.50
1,2-Дихлорэтан	12.86	1.109	1.172	-0.0633	78.74
1,1,2,2-Тетрахлорэтан*	31.06	1.492	—	—	104.74
Трихлорэтилен	12.60	1.100	0.9642	0.136	89.74
Тетрахлорэтилен	5.020	0.7007	0.7662	-0.0655	102.42
Хлорбензол	10.15	1.006	1.101	-0.0950	101.79
Бромоформ	22.09	1.344	1.315	0.0296	87.42
1,2-Дибромэтан	9.870	0.9943	1.196	-0.202	86.21
Бромбензол	9.950	0.9978	1.121	-0.123	105.03
Метанол	7.780	0.8910	0.7400	0.151	40.41
Этанол	7.250	0.8603	0.8760	-0.0156	58.37
<i>n</i> -Пропанол	6.320	0.8007	0.8687	-0.0680	74.70
Изопропанол	4.180	0.6212	0.8479	-0.227	76.54
<i>n</i> -Бутанол	6.380	0.8048	0.7809	0.0239	91.53
Изобутанол	5.250	0.7202	0.7688	-0.0487	92.34
<i>втор</i> -Бутанол	4.490	0.6522	0.7797	-0.127	91.93
Изоамиловый спирт	4.700	0.6721	0.6609	0.0112	108.56
Анизол	8.030	0.9047	0.9409	-0.0362	109.31
Циклогексанон*	37.07	1.569	—	—	103.56
Метилацетат	7.790	0.8915	0.8178	0.0738	80.14
Этилацетат	5.870	0.7686	0.6935	0.0751	97.78
<i>n</i> -Пропилацетат	5.370	0.7300	0.5735	0.156	115.15
<i>n</i> -Бутилацетат	4.280	0.6314	0.4170	0.214	131.63
Изоамилацетат	3.320	0.5211	0.2449	0.276	149.32
Метилбензоат	8.190	0.9133	0.8478	0.0655	125.05
Диэтилмалонат	2.200	0.3424	0.4635	-0.121	151.78

* Данные исключены из расчета по уравнению (3).

Анализ знаков при отдельных членах уравнения показывает, что в соответствии с высказанными соображениями увеличение размеров молекулы (мольного объема) снижает ее способность

к проникновению в полимер, о чем свидетельствует знак “минус” коэффициента при члене V_M . Подобный эффект оказывает ассоциация среды (очевидно, вследствие увеличения необходимых

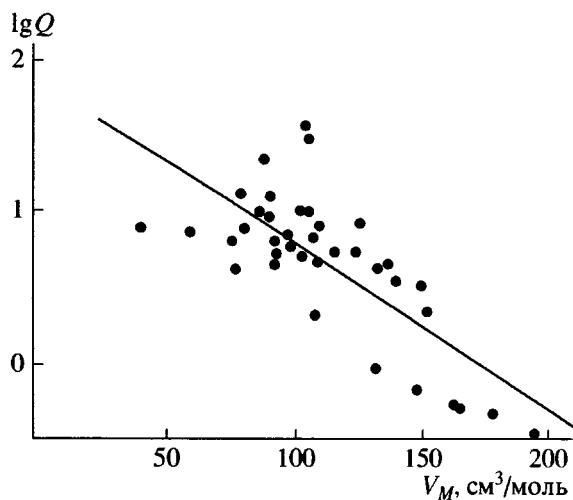


Рис. 2. Соотношение между количеством абсорбированного ПУ растворителя $\lg Q$ и мольным объемом V_M при 25°C.

затрат энергии на отрыв отдельных молекул из ассоциатов), а также способность к электрофильной сольватации E_T , возможно, потому, что большие величины E_T характерны для растворителей, способных к самоассоциации в результате образования межмолекулярных связей, например спиртов.

В то же время члены уравнения $f(n)$, $f(\epsilon)$ и B выступают со знаком “плюс”; это позволяет предполагать наличие неспецифической сольватации участков полимера абсорбированным растворителем, а также возможное образование водородных связей между атомом водорода групп NH полиуретана и основными растворителями, что соответствует набуханию.

Низкие значения коэффициентов парной корреляции r величины $\lg Q$ с отдельными членами уравнения 0.430, 0.581, 0.334, 0.460, 0.544 и 0.800 соответственно не позволяют оценить степень влияния каждого из параметров на описываемую величину; относительно достоверная корреляция ($r = 0.800$) отмечается только между $\lg Q$ и V_M , что согласуется с мнением авторов работы [10]. На рис. 2 показано, что значения $\lg Q$ снижаются с увеличением мольного объема растворителей (табл. 1). В то же время сам параметр V_M не может с удовлетворительной точностью характеризовать связь между степенью набухания ПУ и свойствами растворителей. Линейные зависимости могут быть получены, в соответствии с работой [10], только для отдельных групп растворителей – n -алканов, первичных спиртов и т.п. Поэтому, в

соответствии с рекомендациями [19], значимость отдельных членов уравнения (2) определяли путем их поочередного исключения с определением значения R для получаемых уравнений с меньшим числом членов; если снижение величины R оказывалось незначительным, то считалось, что влияние исключаемого параметра несущественно. Таким образом, была установлена незначимость параметра E_T ($R = 0.965$), низкая значимость B ($R = 0.961$) и получено следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \lg Q = & -0.14 + (6.39 \pm 0.66)f(n) + (1.97 \pm 0.35)f(\epsilon) - \\ & - (1.06 \pm 0.31) \times 10^{-3}\delta^2 - (10.4 \pm 1.08) \times 10^{-3}V_M \quad (3) \end{aligned}$$

$$R = 0.961, \quad S = 0.131$$

Исключение последующих параметров понижает величину R до недопустимо низких значений (без $f(\epsilon)$ величина $R = 0.921$) или вообще разрушает корреляцию ($R < 0.9$).

Таким образом, влияние свойств жидкой среды на набухание в ней образцов ПУ с достаточной точностью может быть описано четырехпараметровым уравнением (3), указывающим на то, что степень набухания определяется структурными особенностями молекул жидкости и их способностью к неспецифической сольватации, причем влияние этих факторов противоположно. Следует отметить значимость фактора $f(n)$, что согласуется с наличием в структуре полимера бензольных ядер.

В табл. 1 приведены величины $\lg Q$, вычисленные с помощью уравнения (3), и их расхождения с экспериментальными значениями $\Delta \lg Q$. Как видно, величина отклонений преимущественно находится в пределах коридора ошибок $S = 0.131$ или только незначительно выходит за его пределы (n -ксилол, дибромэтан, некоторые спирты и эфиры). Исключение составляют неучитываемые в расчете растворители 1,1,2,2-тетрахлорэтан и циклогексанон.

Данные по набуханию полиуретана при 44 и 60°C (табл. 2) адекватно описываются уравнением (1) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \lg Q(44^\circ\text{C}) = & 0.74 + (4.40 \pm 1.43)f(n) + \\ & + (4.66 \pm 1.04)f(\epsilon) - (0.49 \pm 0.80) \times 10^{-3}B - \\ & - (48.5 \pm 19.9) \times 10^{-3}E_T + (0.24 \pm 0.70) \times 10^{-3}\delta^2 - \quad (4) \\ & - (8.81 \pm 1.50) \times 10^{-3}V_M \\ N = 31, \quad R = 0.959, \quad S = 0.160 \end{aligned}$$

Таблица 2. Экспериментальные [10, 14, 16] и рассчитанные по уравнениям (6) и (7) величины степени набухания полиуретана при 44 и 60°C

Растворитель	44°C		60°C	
	$\lg Q_{\text{эксп}}$	$\lg Q_{\text{расчет}}$	$\lg Q_{\text{эксп}}$	$\lg Q_{\text{расчет}}$
Гексан	0.0128	0.0365	0.0346	0.0514
Гептан	-0.1186	-0.0638	-0.0680	-0.0423
н-Октан	-0.1884	-0.1764	-0.1494	-0.1477
Изооктан	-0.2518	-0.1766	-0.2518	-0.1543
Нонан	-0.2941	-0.2934	-0.2487	-0.2588
Декан	-0.3830	-0.4328	-0.3675	-0.3899
Циклогексан	0.3541	0.4275	0.3909	0.4395
Тетралин	0.6628	0.6231	0.6875	0.6540
Тетрахлорметан	0.8420	0.7107	0.8432	0.7194
1,2-Дихлорэтан	1.115	1.271	1.130	1.277
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	1.489	1.129	1.516	1.145
Трихлорэтилен	1.082	0.9880	1.074	0.9962
Тетрахлорэтилен	0.7143	0.7464	0.7143	0.7644
Бромоформ	1.346	1.381	1.349	1.400
1,2-Дибромэтан	1.021	1.261	1.055	1.278
Метанол	0.9885	0.7509	1.079	0.8388
Этанол	0.9152	0.9300	1.004	0.9846
н-Пропанол	0.8556	0.9470	0.9218	0.9906
Изопропанол	0.7383	0.9278	0.7317	0.9675
н-Бутанол	0.7843	0.8767	0.8149	0.9174
Изобутанол	0.7155	0.8659	0.7553	0.9049
втор-Бутанол	0.7041	0.8771	0.7132	0.9137
Изоамиловый спирт	0.6491	0.7717	0.6992	0.8129
Циклогексанон	1.553	1.087	1.542	1.107
Метилацетат	0.9212	0.8693	0.9440	0.8799
Этилацетат	0.7760	0.7566	0.7782	0.7678
н-Пропилацетат	0.7110	0.6500	0.7110	0.6618
н-Бутилацетат	0.6355	0.4984	0.6325	0.5159
Изоамилацетат	0.5092	0.3349	0.5211	0.3595
Метилбензоат	0.9274	0.9668	0.9832	0.9915
Диэтилмалонат	0.3598	0.6062	0.4298	0.6242

$$\begin{aligned} \lg Q(60^\circ\text{C}) = & 0.71 + (4.18 \pm 1.37)f(n) + \\ & + (4.68 \pm 0.99)f(\epsilon) - (0.56 \pm 0.76) \times 10^{-3}B - \\ & - (49.1 \pm 19.0) \times 10^{-3}E_T + (0.46 \pm 0.67) \times 10^{-3}\delta^2 - \\ & - (8.34 \pm 1.43) \times 10^{-3}V_M \end{aligned} \quad (5)$$

$$N = 31, \quad R = 0.962, \quad S = 0.153$$

Отметим, что для этих температур количество изученных сред меньше; отсутствуют, в частности, данные для ароматических соединений. В обоих случаях факторы специфической сольватации, как и при 25°C, оказываются реально незначимы-

ми, и данные по набуханию при 44 и 60°C могут удовлетворительно описываться с помощью четырехпараметровых уравнений (6) и (7), причем без необходимости исключения каких-либо отклоняющихся данных:

$$\lg Q(44^\circ\text{C}) = -0.52 + (6.90 \pm 0.99)f(n) +$$

$$\begin{aligned} & + (2.74 \pm 0.48)f(\epsilon) - (1.19 \pm 0.41) \times 10^{-3}\delta^2 - \\ & - (9.66 \pm 1.50) \times 10^{-3}V_M \end{aligned} \quad (6)$$

$$R = 0.948, \quad S = 0.172$$

$$\begin{aligned} \lg Q(60^\circ\text{C}) = & -0.56 + (6.76 \pm 0.97)f(n) + \\ & + (2.67 \pm 0.46)f(\epsilon) - (1.00 \pm 0.40) \times 10^{-3}\delta^2 - \\ & - (9.24 \pm 1.46) \times 10^{-3}V_M \end{aligned} \quad (7)$$

$$R = 0.951, \quad S = 0.167$$

Отметим, что для всех трех температур не только сохраняются при значимых параметрах неспецифической сольватации и мольного объема одни и те же знаки, но и сами величины соответствующих коэффициентов существенно не изменяются. Единственное заметное отличие наблюдается в величинах свободного члена a_0 , который во всех случаях выступает со знаком “минус”, что свидетельствует о снижении эффективного количества растворителя, проникающего в полимер.

Таким образом, показано, что многопараметровые уравнения пригодны для количественного описания данных по набуханию полиуретановых каучуков, причем значимыми оказываются те же факторы, что и в случае полимеров, не содержащих полярных групп – мольный объем растворителей и их способность к неспецифической сольватации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968.
2. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 6. P. 453.
3. Hildebrand J.H., Scott R.L. Solubility of Non-electrolytes. New York: Reinhold Publ., 1950.
4. Gee G. // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. № 1. P. 33.

5. Richards R.B. // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. № 1. P. 20.
6. Chapiro A., Lamothe M., Le Doan T. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 9. P. 647.
7. Sanada Y., Honda H. // Fuel. 1966. V. 45. № 6. P. 451.
8. Jonquieres A., Roizard D., Lochon P. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. № 11. P. 1673.
9. Szeliga J., Marzec A. // Fuel. 1983. V. 62. № 10. P. 1229.
10. Aminabhavi T.M., Harogoppad S.B., Khinnavar R.S., Balundgi R.H. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1991. V. 31. № 4. P. 433.
11. Makitra R., Pyrih Y., Zagladko E., Turowskiy A., Zai-kov G. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 7. P. 3133.
12. Макитра Р.Г., Пристанский Р.Е. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 10. С. 1714.
13. Макитра Р.Г., Загладько О.А., Туровский А.А., Заиков Г.Е. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 324.
14. Aithal U.S., Aminabhavi T.M., Shukla S.S. // J. Chem. Eng Data. 1990. V. 35. № 3. P. 298.
15. Aithal U.S., Aminabhavi T.M. // Indian J. Technol. 1990. V. 28. № 10. P. 592.
16. Aithal U.S., Aminabhavi T.M., Cassidy P.E. // J. Membrane Sci. 1990. V. 50. № 3. P. 225.
17. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.Б. М., 1986. 34 с. – Деп. в ВИНТИ 26.03.86, № 628-В86.
18. Abboud J.L.M., Notario R. // Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. № 4. P. 645.
19. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry // Quant. Struct.-Act. Relat. 1985. V. 4. № 1. P. 29.

Swelling of Polyurethane Rubbers in Organic Solvents

R. G. Makitra*, R. E. Pristanskii**, and I. Yu. Evchuk**

*Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels, National Academy of Sciences of Ukraine,
Nauchnaya ul. 3a, Lviv, 79060 Ukraine

**Department of Physical Chemistry and Technology of Fossil Fuels, Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine,
Nauchnaya ul. 3a, Lviv, 79060 Ukraine

Abstract—Relation between the degree of swelling of rubbers and the properties of a medium cannot be adequately described using only one solvent parameter. A quantitative description may be performed only using multiparameter equations that take account of both the structural characteristics of solvents and their ability to interact with polymer macromolecules. The swelling ratio of polyurethane rubber was shown to depend on the swelling-favoring nonspecific interaction of solvents with the polymer, as well as on the cohesion energy density and the molar volume of the liquid, which counteract the swelling, where the molar makes the major contribution.