

Т. Р. Сафиуллина, И. В. Ковалевская, Г. Р. Хусаинова,
Л. А. Зенитова

АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ДИИЗОЦИАНАТ-НАПОЛНИТЕЛЬ И ПОЛИЭФИР-НАПОЛНИТЕЛЬ

Ключевые слова: адсорбция, диизоцианат, полиэфир, наполнитель, твердые промышленные отходы.

Исследованы процессы адсорбции полиэтиленгликольдиипината и толуилендиизоцианата на поверхности наполнителей (алюмогеля и силикагеля). Проанализирован вклад адсорбционных взаимодействий наполнителя, толуилендиизоцианата и полиэфира на процесс формирования литьевых сетчатых полиуретанов типа СКУ-ОМ.

Keywords: adsorption, diisocyanate, polyester filler, solid industrial waste.

The processes of adsorption polyester and toluene diisocyanate on the surface of the fillers (silica and alumina gels) had been examined. The contribution of the adsorption interactions of the filler, toluene diisocyanate and polyester on the formation of cross-linked molded polyurethane SKU-type OM had been analized.

Введение

Использование литьевых полиуретанов типа СКУ-ОМ, где в качестве катализатора используется Агидол 51,52,53 с преимущественным содержанием 2,4,6-три(диметиламинометил)фенола, ограничено из-за их высокой стоимости, несмотря на то, что каучук данной марки имеет высокие физико-механические свойства, хорошую масло- и бензостойкость, стойкость к агрессивным средам. Проблему удешевления СКУ-ОМ может решить наполнение [1-3]. Однако, часто наполнители сами так дороги, что не могут привести к существенному снижению себестоимости полимерных изделий. Поэтому ранее нами изучалась возможность наполнения СКУ-ОМ твердыми отходами нефтехимических и химических предприятий нашего региона [4].

Исследования показали, что на основе СКУ-ОМ можно создавать высоконаполненные композиции на основе отработанного осушителя – гидратированного оксида алюминия (алюмогеля) до 50%масс. и выше, а также до 20%масс. использовать силикагель [4]. Причем эти исследования указывают на возможность положительного решения проблемы утилизации твердых промышленных отходов (ТПО) на татарстанских нефтехимических предприятиях [5].

Высокое наполнение для СКУ-ОМ не характерно, как не характерно вообще для литьевых полиуретанов, поэтому данный эффект требовал более детального рассмотрения и анализа. Поэтому целью исследования являлось изучение адсорбционных процессов в системах диизоцианат - наполнитель и полиэфир - наполнитель полиуретановых литьевых систем типа СКУ-ОМ.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили в качестве наполнителей твердые отходы нефтехимического производства: алюмогель (ГОСТ 8136-85), отработанный адсорбент – силикагель (ГОСТ 3956-76). Все исследуемые наполнители предварительно измельчались до требуемой степени помола. Для создания наполненных композиций использовались частицы с размерами не более 0,65 мкм, получаемые ситовым методом.

Все наполнители осушались от адсорбированной и кристаллизационной влаги в муфельной печи при температуре не ниже 220°C с последующими охлаждением в эксикаторе.

В качестве полиэфира использовали полиэтиленгликольдиипинат (ПЭА) (ТУ 38-103-582-85) с молекулярной массой ~1977 г·моль⁻¹.

В качестве диизоцианата – 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) (ТУ 113-38-95-90).

Масс-спектры полиэфира до и после взаимодействия с наполнителями снимали на приборе Bruker Autoflex II в режиме положительных ионов. В качестве матрицы была использована синапиновая (3,5-диметокси-4-гидроксикоричная) кислота. Масс-спектры расшифровывали, опираясь на основные закономерности фрагментации органических соединений под электронным ударом [6].

Для количественной оценки величины адсорбции полиэфира на наполнителях использовали метод измерения количества адсорбтива - полиэфира на поверхности твердого тела [7]. Для этого готовили растворы полиэфира в ацетоне различных концентраций из расчета монослоевой и полислоевой адсорбции с исследуемыми наполнителями: в пронумерованные сухие колбы отвешивали определенное количество ПЭА (5,0 г, 2,5 г, 1,0 г) и одинаковое количество наполнителя (2,0 г), в каждую колбу вливали по 50 мл ацетона, интенсивно взбалтывали и оставляли стоять на сутки для установления адсорбционного равновесия. Полученные растворы отфильтровали, фильтры сушили на воздухе, а затем доосушали в термошкафу до постоянной массы при температуре не более 100°C. Высушенные фильтры с наполнителем и адсорбированным полиэфиром взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

Адсорбцию ТДИ определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе Spectrum 100 фирмы Perkin Elmer в области длин волн 4000-400 см⁻¹ (полный спектр раствора ТДИ), а также при длине волны 2256 см⁻¹, характерной для NCO-группы диизоцианата. Готовили растворы ТДИ в четыреххлористом углероде определенной концентрации, приводили в контакт с расчетным количеством наполнителей

из расчета 10-50% масс. наполнения при температуре 60°C в течение 5 часов. Температура термостатирования выбрана таким образом, чтобы избежать нежелательных процессов ди- и тримеризации ТДИ.

Обсуждение результатов

Одним из исходных компонентов синтеза СКУ-ОМ является ТДИ. Исходя из строения молекулы ТДИ, можно сказать, что она обладает ярко выраженными центрами донорного (-C=O) и акцепторного (-N-, -CH₃) характера, что было ранее подтверждено методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) и описано в [4]. Присутствие в молекуле концевой NCO-группы, содержащей атомы кислорода, может приводить к образованию устойчивых водородных связей с соответствующими молекулами.

Анализ сил межмолекулярных взаимодействий оксида алюминия, проведенный ранее методом ОГХ [4], показал, что Al₂O₃ более склонен проявлять себя при образовании водородных и акцепторных межмолекулярных связей. Исходя из строения Al₂O₃, можно утверждать, что сильно поляризованные атомы кислорода с оттянутой на них электронной плотностью являются активными центрами донорного характера. Эти же атомы кислорода могут образовывать достаточно сильные водородные связи с полярными группами, например, ТДИ, который может обратимо адсорбироваться на его поверхности.

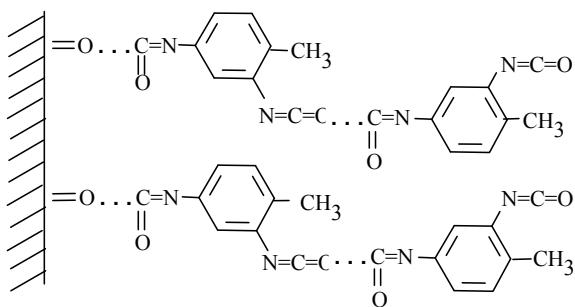


Рис. 1 – Схема полислойной адсорбции молекул ТДИ на поверхности алюмогеля

Процесс сорбирования зарегистрировался ИК-спектрометрически. ИК-спектры фильтратов ТДИ, полученных после его смешения с оксидом алюминия, показывают, что новых полос поглощения не обнаружено. Это является доказательством отсутствия химического взаимодействия ТДИ с поверхностью алюмогеля. Причем последний, являясь сильным адсорбентом, снижает интенсивность поглощения в области 2256 cm⁻¹, отнесенную к валентным колебаниям NCO-группы, на 35 % пропускания. Вероятнее всего, в этом случае происходит многослойная обратимая адсорбция по схеме, представленной на рис. 1.

Также были проведены исследования по взаимодействию силикагеля и ТДИ методом ИК-спектроскопии. Как и в случае с оксидом алюминия, силикагель в химическое взаимодействие с ТДИ не вступает, а лишь адсорбирует его, снижая интенсивность поглощения в области валентных колебаний NCO-группы примерно на 22%.

Однако в соответствии с технологией синтеза литьевого ПУ типа СКУ-ОМ в реакторе сначала вакуумируется полиэфир от остатков низкомолекулярных фрагментов и остаточной влаги. Поэтому, по нашему мнению, целесообразней наполнитель вводить в полиэфирную матрицу с той же целью, то есть для удаления с поверхности наполнителя остаточной влаги и низкомолекулярных веществ, способных реагировать с ТДИ, что может приводить к смещению оптимального мольного соотношения NCO:OH в неблагоприятную сторону. Поэтому нами были проведены исследования по выявлению адсорбционных процессов между ПЭА и наполнителями.

На рис. 2 представлены полные масс-спектры ПЭА до (а) и после взаимодействия с алюмогелем – наполнителем.

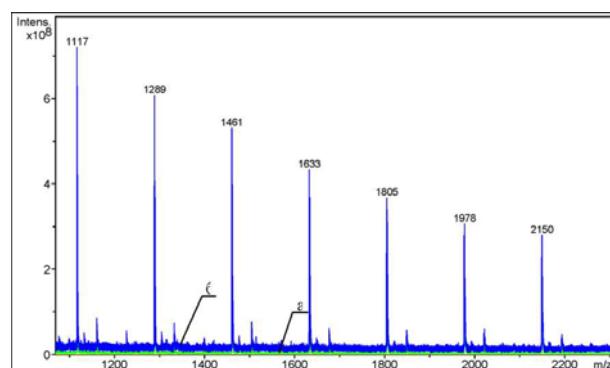


Рис. 2 - Масс-спектры ПЭА (а) и ПЭА после взаимодействия с алюмогелем (б)

Как видно из рис. 2а, масс-спектр ПЭА имеет семь ярко выраженных по интенсивности пика с отношением массы осколочного (молекулярного) иона к его заряду 1117, 1259, 1461, 1633, 1805, 1978, 2150. Причем чем меньше m/z, тем больше интенсивность пика. Нами эти пики были идентифицированы как осколки макромолекул, из которых состоит полиэфир [6]. ПЭА имеет следующую структуру, описываемую химической формулой:



Можно предположить, что масс-спектр отражает наличие осколочных (молекулярных) ионов ПЭА с числом n от 7 до 13. Химический анализ ПЭА на содержание гидроксильных групп показал, что усредненная молекулярная масса полиэфира составляет ~1977 г·моль⁻¹, что не противоречит данным масс-спектрометрического анализа. Как видно из рисунка 2б, появления каких-либо новых пиков, указывающих на присутствие в масс-спектре ПЭА после контакта с алюмогелем новых осколочных (молекулярных) ионов, которые, возможно, отвечают за химическое взаимодействие исследуемых объектов, не обнаружено.

Та же самая картина наблюдается на масс-спектрах ПЭА, приведенного в контакт с силикагелем, что показывает схожесть последнего с алюмогелем по характеру адсорбционных взаимодействий относительно ПЭА.

Более детальное изучение адсорбционного взаимодействия наполнителей с ПЭА проводилось по

методике [7]. Экспериментальные данные приведены в таблице, согласно которым была рассчитана массовая доля адсорбированного полиэфира ω (% масс.) по формуле:

$$\omega = (m_{2H} - m_{1H})/m_{PZ} \cdot 100,$$

где m_{1H} – масса наполнителя до адсорбции; m_{2H} – масса наполнителя после адсорбции; m_{PZ} – масса полиэфира до адсорбции.

Таблица 1 - Экспериментальные данные адсорбции ПЭА наполнителями

Наполнитель	Масса наполнителя до адсорбции m_{1H} , г	Масса ПЭА до адсорбции m_{PZ} , г	Масса наполнителя после адсорбции m_{2H} , г	Массовая доля адсорбированного ПЭА ω , % мас.
Алюмо-гель	2,002	5,002	2,830	16,6
	2,002	2,503	2,887	35,4
	2,002	1,001	2,285	28,3
Силикагель	2,002	5,002	2,724	14,4
	2,001	2,504	2,532	21,2
	2,000	1,003	2,250	24,9

Как видно из данных табл. 1, среди исследуемых твердых отходов наилучшей адсорбционной способностью по отношению к ПЭА обладает алюмо-гель, а затем – силикагель. Также из результатов таблицы следует, что адсорбционное взаимодействие наполнителей с ПЭА хуже всего проявляется в концентрированных растворах ПЭА с содержание ПЭА 5 г, при этом массовая доля адсорбированного ПЭА у обоих наполнителей имеет наименьшее значение: 16,6 %масс. для алюмо-геля и 14,4 %масс. для силикагеля. Это можно объяснить тем, что адсорбционная способность наполнителя ограничивается его удельной поверхностью, доступной для молекул ПЭА при адсорбции из раствора. То есть избыток поверхностной концентрации ПЭА как поверхностно-активного вещества в концентрированных растворах равно отношению количества ПЭА, адсорбированного единицей массы твердого вещества, к удельной поверхности наполнителя [7].

Теоретический анализ различных типов изотерм адсорбции, как показали Гильс и соавторы [8], позволяет получить много полезной информации о механизме адсорбции. Поэтому в ходе данного исследования были выведены уравнения Ленгмюра [9] для каждого исследуемого наполнителя, описывающие характер адсорбции полиэфира: для алюмо-геля – $a=0,0012 \cdot C/(1+1,51 \cdot C)$, для силикагеля – $a=0,001 \cdot C/(1+3,13 \cdot C)$. По полученным уравнениям были построены изотермы адсорбции, представленные на рисунке 3.

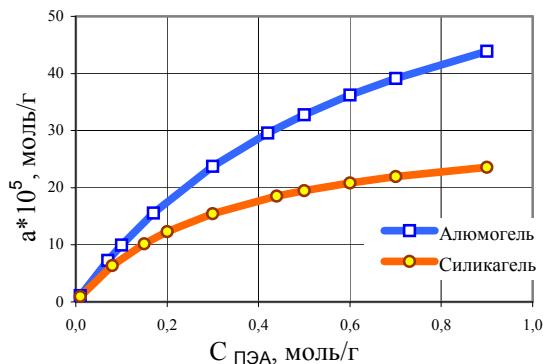


Рис. 3 - Изотермы адсорбции ПЭА на поверхности наполнителей ($T=298$ K)

Изотермы адсорбции, показанные на рисунке 3, для обоих исследуемых наполнителей по классификации Гильса [8] относятся к изотермам типа L. Это указывает на то, что взаимодействие между адсорбированными молекулами пренебрежимо мало, энергия активации удаления растворенного вещества с поверхности наполнителей не зависит от степени ее заполнения. Кроме того, изотерма L-типа говорит о параллельной ориентации молекул ПЭА относительно поверхности наполнителей. Форма изотермы адсорбции дает качественную информацию о природе взаимодействия растворенное вещество – поверхность. Можно сделать вывод, что здесь имеют место нехимические типы адсорбции. Они как раз и могут быть обусловлены действием либо дисперсионных сил, либо образованием водородных или гидрофобных связей, на что и указывали данные, полученные методом ОГХ.

Действительно, наличие в ПЭА гидроксильных, карбоксильных и других полярных групп, способных к такому типу взаимодействия с полярной поверхностью алюмо-геля и силикагеля, подтверждают полученные экспериментальные данные. Исходя из вышеизложенного, следует, что процессы, протекающие на границе раздела фаз ПЭА - наполнитель, имеют физическую природу. Таким образом, можно констатировать, что ни алюмо-гель, ни силикагель не хемосорбируют ПЭА на своей поверхности.

Заключение

Таким образом, методами масс-спектроскопии, ИК-спектроскопии и весового метода определения величины адсорбции были изучены адсорбционные взаимодействия между компонентами синтеза литьевых ПУ типа СКУ-ОМ – диизоцианатом и полиэфиром – и наполнителями – алюмо-гелем и силикагелем. Проведенные исследования показали, что измельченные промышленные отходы алюмо-гель и силикагель адсорбируют ПЭА и ТДИ на своей поверхности преимущественно за счет донорно-акцепторного взаимодействия, в том числе за счет возникновения водородных связей, но не за счет хемосорбционных процессов. На основании результатов исследования были выведены уравнения Ленгмюра, описывающие характер адсорбции полиэфира исследуемыми наполнителями. Показано, что ТДИ может

адсорбироваться на поверхности наполнителей в виде полислоя. Сопоставление результатов исследований с физико-механическими показателями наполненных СКУ-ОМ указывает на возможность перераспределения внутри- и межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами полимера и наполнителями в полимерной матрице. Это в свою очередь может являться причиной сохранению комплекса физико-механических показателей каучуков на уровне ненаполненных аналогов при высоких степенях наполнения (до 50% мас.).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в 2012. Шифр «ПНИЛ 09.12».

Литература

1. Хусаинова, Г.Р. Изучение возможности использования измельченных твердых промышленных отходов в качестве наполнителей литьевых полиуретанов / Г.Р. Хусаинова, Э.Р. Гараева Э.Р., Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2007. - № 2. – С. 64-68.
2. Ковалевская, И.В. Модификация полиуретановых герметиков дисперсными неорганическими наполнителями / И.В. Ковалевская, Г.Р. Хусаинова, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2010. - № 1. – С. 225-233.
3. Кияненко, Е.А. Физико-механические свойства полиуретановых покрытий, наполненных твердыми неорганическими отходами / Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2011. - № 19. – С. 92-96.
4. Сафиуллина, Т.Р. Твердые отходы нефтехимических производств, содержащие оксиды Si, Fe и Al, как альтернативные наполнители литьевых полиуретанов: дисс. ... канд. химич. наук: 03.00.16: защищена 27.06.01: утв. 12.10.01 / Сафиуллина Татьяна Рустамовна. - Казань, 2001. - 121 с.
5. Бурыкин, А.Д. Утилизация твердых промышленных отходов как альтернативный способ модификации полимеров / А.Д. Бурыкин, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова // Известия Самарского научного центра РАН. – 2008. – Спец. выпуск. – С. 16-20.
6. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. - М.: Химия, 1986. – 345 с.
7. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. - М.: Мир, 1986. - 488 с.
8. Giles C.H., Smith D., Huitson A.// J. Colloid Interface Sci. - 1974. - V. 47. - P.755.
9. Практикум по коллоидной химии: Учебное пособие / Под ред. М.И. Гельфмана. - СПб.: Издательство «Лань», 2005. - 256 с.

© Т. Р. Сафиуллина – канд. хим. наук, доц., каф. химии НХТИ КНИТУ, saf-nchti1@yandex.ru; И. В. Ковалевская - асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, ira-kova@yandex.ru; Г. Р. Хусаинова – асп. той же кафедры, guzelhusainova@yandex.ru; Л. А. Зенитова - д-р техн. наук, проф. той же кафедры, zenit@kstu.ru.