

**POLYURETHANE FOAM.  
AN OLD FRIEND  
IN A NEW QUALITY**

S. G. DMITRIENKO

*A short review concerning the polyurethane foam synthesis techniques, its structure and properties is presented. A special attention is paid to polyurethane foam sorbtion properties. Some examples of application of the foam in chemical analysis are given.*

**Представлен краткий обзор по методам получения, структуре и свойствам пенополиуретанов. Особое внимание уделено обсуждению сорбционных свойств. Приведены примеры использования пенополиуретанов в химическом анализе.**

**ПЕНОПОЛИУРЕТАН.  
СТАРЫЙ ЗНАКОМЫЙ  
В НОВОМ КАЧЕСТВЕ**

С. Г. ДМИТРИЕНКО

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

**ВВЕДЕНИЕ**

Среди огромного количества синтетических полимерных материалов есть класс полимеров, хорошо знакомый не только специалистам, — пенополиуретаны. В обиходе эти материалы называют поролонами. К пенополиуретанам, вспененным полиуретанам, относят гетероцепные полимеры, содержащие значительное количество уретановых групп  $-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-$ . Полиуретаны впервые получе-

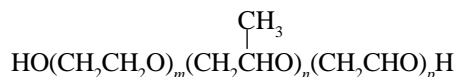
ны О. Байером с сотрудниками в 1937 году. Промышленное производство пенополиуретанов на основе сложных полиэфиров было организовано в Германии в 1944 году, а их аналогов на основе более дешевых простых полиэфиров — в США в 1957 году. К концу 80-х годов мировой объем производства пенополиуретанов превысил 3 млн т в год.

Пенополиуретаны широко используются в быту: из них сделаны мягкая мебель, сиденья автомобилей, коврики, губки, полоски для утепления окон, детские игрушки. В промышленности эти полимеры применяют не только как амортизирующие и теплоизоляционные материалы, но и в качестве полиуретановых волокон, латексов, клеев. Некоторое сходство характерных функциональных групп пенополиуретанов с группами в макромолекулах, образующих ткани организма, позволяет считать их одними из наиболее перспективных материалов для медицины. В хирургической практике полиуретановые волокна применяют в виде шовных нитей и протезов сердечно-сосудистой системы.

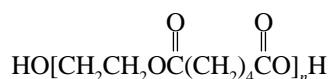
Но есть и другие, менее знакомые широкому кругу читателей области применения пенополиуретанов, основанные на хороших сорбционных свойствах этих материалов, которые позволяют использовать их в качестве сорбентов для выделения и концентрирования различных соединений из воздуха, природных и сточных вод, в виде носителей для иммобилизации ферментов и органических реагентов, а также твердых полимерных матриц в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

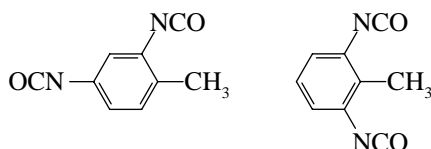
Пенополиуретаны получают по реакции поликонденсации изоцианатов с полиолами (гликолями, триолами, простыми и сложными полиэфирами) с последующим вспениванием полимерной массы углекислым газом [1]. При промышленном синтезе в качестве исходных продуктов чаще всего используют простые или сложные полиэфиры с концевыми ОН-группами и молекулярной массой 400–6000 и смеси 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов:



Простой полиэфир – сополимер окисей этилена и пропилена

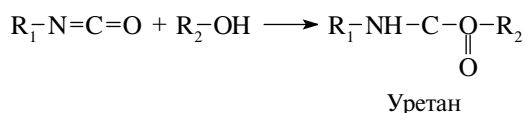


Сложный полиэфир – сополимер диэтиленгликоля и адипиновой кислоты

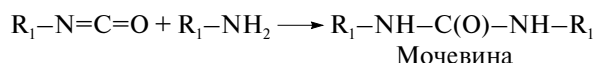
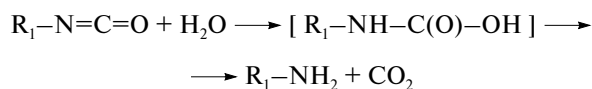


2,4-Толуилендиизоцианат    2,6-Толуилендиизоцианат

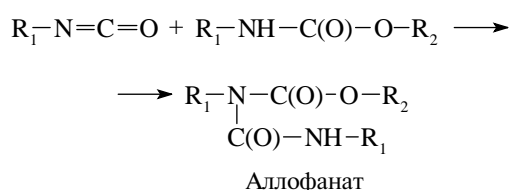
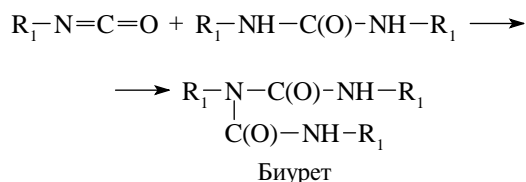
В зависимости от природы используемых полимеров различают пенополиуретаны на основе простых или сложных эфиров. При одностадийном методе диизоцианат, полиэфирную смолу, воду, катализаторы, стабилизаторы и эмульгаторы смешивают одновременно. Взаимодействие происходит сразу, причем подъем пены начинается приблизительно через 10 с после смешивания и завершается через 1–2 мин. Отверждение пены продолжается от нескольких часов до суток. Особо важную роль в получении пенополиуретанов играют толуилендиизоцианаты. Взаимодействие между многоатомным спиртом и изоцианатом приводит к образованию уретана и представляет собой реакцию развития цепи



В результате реакции изоцианата с водой образуются оксид углерода, который используется для вспенивания полимерной массы, и амин. Амин может вступать в реакцию с избытком изоцианата с образованием мочевины



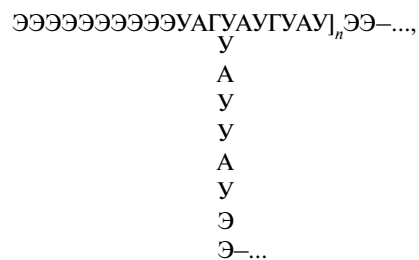
Изоцианат может также реагировать с мочевиной и уретаном, при этом получают соответственно биурет и аллофанат, которые способствуют добавочному поперечному связыванию полимера:



В зависимости от частоты поперечных связей пенополиуретаны делятся на эластичные и жесткие. Эластичными называют пенополиуретаны с низкой плотностью сшивки, а жесткими – с высокой. Обычно эластичные пенополиуретаны синтезируют из многоатомных спиртов с умеренно высокой молекулярной массой и низкой степенью разветвления, а жесткие – из сильно разветвленных спиртов с низкой молекулярной массой.

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЕНОПОЛИУРЕТАНАХ

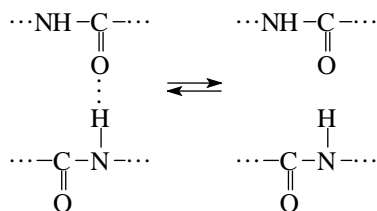
Отличительные черты химического строения полиуретанов определяются применением для их синтеза реакционноспособных олигомерных блоков, которые по существу являются низкомолекулярными полимерами (см. статью: *Энгелис С.Г.* Реакционные олигомеры и их распределение по типу функциональности // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 7). Применение олигомерных блоков различной химической природы и, следовательно, различной гибкости полимерной цепи дает основание рассматривать пенополиуретаны как блок-сополимеры, в цепях которых чередуются гибкие и жесткие блоки. Ниже приведена формула, дающая представление о последовательности чередования различных блоков в пенополиуретанах:



где Э — элементарное звено сложного или простого эфира, А — остаток ароматического диизоцианата, У — уретановая группа, Г — остаток низкомолекулярного гликоля (“удлинителя”) и УУ — аллофанатный узел [1]. Таким образом, в пенополиуретанах содержатся гибкие, длинные, линейные сегменты полиэфира и сравнительно жесткие ароматические и уретановые группы.

В зависимости от химической природы и соотношения исходных компонентов в макромолекулах пенополиуретанов содержатся помимо значительного количества уретановых групп и другие функциональные группы: простые эфирные — О—, сложные эфирные — С(О)—О—, амидные — С(О)—NH—, мочевиные — NH<sub>2</sub>—С(О)—NH<sub>2</sub>, а также ароматические — С<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и алифатические — СН<sub>2</sub>— радикалы.

Многообразие функциональных групп в гибкой полимерной цепи пенополиуретанов создает широкие возможности для возникновения межмолекулярных (вторичных) связей различной энергии и химической природы от ван-дер-ваальсовых до водородных и оказывает заметное влияние на комплекс физико-химических свойств этих полимеров. Так, например, считают, что значительная доля прочности при растяжении и сжатии пенополиуретанов обусловлена наличием сил межмолекулярного взаимодействия. При сильном изгибании, растягивании или других механических воздействиях вторичные связи разрушаются, в то время как первичные химические не изменяются:



Поэтому после многократного сжатия происходит явное размягчение пенополиуретанов, а их первоначальная прочность восстанавливается лишь после определенного периода отдыха [2].

Среди других свойств, присущих пенополиуретанам, необходимо отметить их легкость: плотность 0,015–0,045 г/см<sup>3</sup>, повышенную устойчивость к термоокислительной деструкции и химическую стойкость. Пенополиуретаны не растворяются в большинстве органических растворителей, они не изменяют свои свойства при контакте с хлористоводородной (до 8 моль/л), серной (до 2 моль/л), ледяной уксусной кислотами, растворами гидроксида натрия (до 2 моль/л) и концентрированного аммиака. Кроме того, весьма необычной является и ячеистая, мембраноподобная структура этих полимеров.

## ЯЧЕИСТАЯ МИКРОСТРУКТУРА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Пенополиуретаны представляют собой вспененные пластические материалы, в которых часть твердой фазы заменена на газ, обычно воздух, находящийся в полимере в виде многочисленных пузырьков-ячеек. В зависимости от относительной скорости молекулярного роста полимера и реакции газообразования на стадии вспенивания стенки ячеек оказываются прорванными или неразрушенными, что приводит к формированию полимеров соответственно с открыто- или закрыто-ячеистой структурой. Как правило, эластичные пенополиуретаны обладают открыто-ячеистой, а жесткие — закрыто-ячеистой структурой. С геометрической точки зрения если пузырьки газа занимают объем меньше 76%, то они могут иметь сферическую форму. В противном случае пузырьки, вероятнее всего, искажены в квазисферические полиэдры — в основном пентагональные додекаэдры. Сам полимер распределен по стенкам пузырьков, которые фактически являются полиуретановыми мембранами. В открыто-ячеистых пенополиуретанах по крайней мере две мембраны из пентагонального додекаэдра прорваны, что улучшает гидро- и аэродинамические свойства этих материалов [3].

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Сорбция как процесс связывания веществ твердой фазой (сорбентом) из жидкости или газа лежит в основе многих технологических процессов и некоторых методов разделения, в первую очередь хроматографических. Сорбцию на твердых сорбентах часто используют для отбора проб и концентрирования примесей из загрязненного воздуха, для концентрирования многих опасных загрязнителей из вод различных типов с целью последующего их определения на уровне предельно допустимых концентраций и ниже. Среди разнообразных материалов, используемых в качестве сорбентов, наиболее эффективными оказались активные угли, ионообменные смолы, кремнеземы и комплексообразующие сорбенты.

Первое упоминание об использовании пенополиуретанов в качестве сорбентов относится к 1970 году, когда английский ученый Боуэн обнаружил, что эти полимеры способны сорбировать из растворов хлористоводородной кислоты такие ионы металлов, как Hg(II), Au(III), Fe(III), Tl(III), Sb(V), Mo(VI). В последующие годы последовала серия исследований, в результате которых появились данные об извлечении более 30 металлов из фторидных, хлоридных, тиоцианатных и цианидных растворов. Кроме того, оказалось, что пенополиуретаны хорошо сорбируют из воды и воздуха многие органические соединения: полиядерные ароматические углеводороды,

и в частности бензопирен — один из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, полихлорированные органические соединения, пестициды, инсектициды, фосфорорганические соединения, анионные и катионные поверхностно-активные вещества, фенолы и многие другие [3].

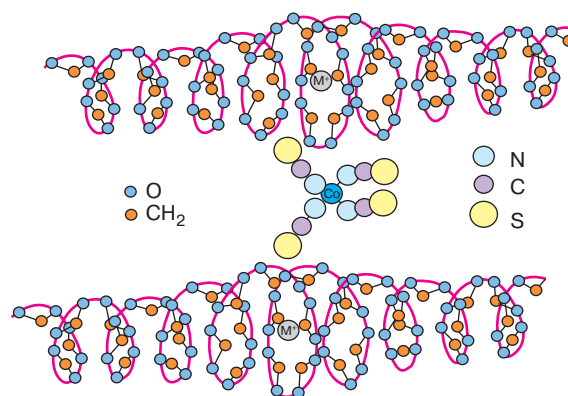
Растущий интерес к пенополиуретанам как сорбентам в научном и практическом аспектах всецело надо связывать с особенностями их структуры. Пенополиуретаны — пористые сорбенты с мембранной структурой, гидрофобная полимерная матрица которых содержит такие полярные группы, как уретановая, амидная, сложноэфирная, простая эфирная, мочевиная, что и позволяет использовать их для эффективной сорбции как неполярных, так и полярных молекул. Наличие системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемого вещества внутрь сорбента. Извлечение соединений происходит не только за счет адсорбции (поглощения поверхностью), но и в результате абсорбции (поглощения всем объемом полимера), в связи с чем емкость этих сорбентов, то есть максимальное количество сконцентрированного компонента на единицу массы сорбента, оказывается большой (от 0,5 до 1,5 моль/кг). По существу, пенополиуретаны сорбируют, растворяя сорбируемые молекулы в своих мембранах. Почти все вещество, из которого состоит сорбент, принимает участие в сорбции. Это уникальная особенность пенополиуретанов, отличающая их от других сорбентов. И наконец, пенополиуретаны — дешевые и доступные сорбенты.

Интересно, что пенополиуретаны на основе простых эфиров более эффективны по сравнению с пенополиуретанами на основе сложных эфиров при сорбции соединений из водных растворов, тогда как при сорбции из воздуха различия в сорбционном поведении полимеров разных типов не наблюдается. Большое разнообразие адсорбционных центров на поверхности и в объеме пенополиуретанов обуславливает целый комплекс взаимодействий сорбент—сорбат, среди которых основными являются ван-дер-ваальсовы, электростатические и гидрофобные, а также взаимодействия с образованием водородных связей. Относительный вклад каждого из типов связывания зависит от строения звена полимера и химической природы сорбируемых молекул.

Не вдаваясь детально в механизм сорбции различных соединений пенополиуретанами, обсудим, за счет каких сил сорбированные молекулы удерживаются и связываются поверхностью этих сорбентов. Сорбция сильных и слабых кислот становится возможной в основном за счет образования водородных связей. Как уже упоминалось, в составе полимерных звеньев пенополиуретанов содержится большое число групп, способных выступать в роли акцепторов протонов.

Анионообменные свойства пенополиуретанов, благодаря которым эти сорбенты эффективно сор-

бируют анионные комплексы металлов и другие отрицательно заряженные частицы, связаны с появлением в их структуре положительно заряженных фрагментов. Эти фрагменты образуются либо в результате протонирования уретановой группы, либо за счет селективного связывания ионов щелочных металлов полиэфирными звеньями полимера. Схема связывания анионного тиоцианатного комплекса кобальта  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  пенополиуретаном на основе простых эфиров в присутствии ионов щелочных металлов ( $\text{M}^+$ ) приведена на рис. 1 [3].



**Рис. 1.** Схема связывания анионного тиоцианатного комплекса кобальта  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  пенополиуретаном на основе простых эфиров в присутствии ионов щелочных металлов ( $\text{M}^+$ ). Гибкая полимерная цепь пенополиуретана приобретает спиралевидную конфигурацию вокруг сорбированного катиона за счет межмолекулярных взаимодействий [3]

Пенополиуретаны эффективно сорбируют незаряженные, крупные, гидрофобные молекулы, такие, как нафталин, пирен, бензопирен. Взаимодействие этих соединений с адсорбционными центрами пенополиуретанов осуществляется в основном за счет гидрофобных взаимодействий. Сорбционные свойства пенополиуретанов изменяются в результате модифицирования их поверхности различными реагентами. Так, например, пенополиуретаны, модифицированные органическими соединениями (органическими реагентами), образующими устойчивые комплексы с металлами, извлекают их более эффективно, чем немодифицированные [3].

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Одно из приоритетных направлений современной аналитической химии связано с определением различных загрязнителей в объектах окружающей среды. Вследствие низкого содержания таких соединений в воде или воздухе для их определения необходима стадия предварительного концентрирования.



Способность пенополиуретанов сорбировать и прочно удерживать значительные количества разнообразных соединений была использована при разработке методик сорбционного концентрирования тяжелых металлов и органических соединений в воздухе и воде и определения их после десорбции или непосредственно в фазе сорбента традиционными методами химического анализа: фотометрическим, люминесцентным, рентгенофлуоресцентным, хроматографическими.

Особенно перспективным оказалось определение соединений непосредственно в фазе сорбента. На примере определения окрашенных соединений рассмотрим схему анализа с применением пенополиуретана (рис. 2). Эта схема включает две стадии: сорбционного концентрирования и детектирования. Стадия сорбционного концентрирования подразумевает выделение окрашенного соединения из большого объема анализируемой пробы (25–250 мл) на таблетку сорбента массой от 30 до 70 мг. При этом реагент, образующий с определяемым соединением окрашенный продукт, может быть добавлен к анализируемому раствору (см. рис. 2), а может находиться в фазе пенополиуретана в иммобилизованном состоянии. В последнем случае говорят об использовании чувствительных элементов на основе модифицированных пенополиуретанов. В зависимости от химической природы определяемого соединения и реагента изначально белые таблетки пенополиуретана окрашиваются по-разному. Для получения равномерной окраски из таблетки сорбента предварительно удаляют пузырьки воздуха, прожимая ее в растворе стеклянной палочкой, и проводят сорбционное концентрирование в статическом режиме, то есть встряхивая анализируемый раствор с сорбентом в течение определенного времени. Детектирование окрашенных соединений можно проводить визуально либо с применением специальных приборов, регистрирующих изменение спектральных характеристик чувствительного элемента после сорбции и образования окрашенного соединения. Чаще всего регистрируют диффузное отражение, реже – люминесценцию. Методы анализа, основанные на сочетании сорбционного концентрирования определяемого соединения на чувствительном элементе, химическом взаимодействии соединения с реагентом, входящим в его состав, и измерении диффузного отражения твердых образцов, получили название сорбционно-фотометрических. Принцип действия приборов для регистрации диффузного отражения основан на измерении количества света, отраженного твердым образцом, после освещения его импульсной ксеноновой лампой с последующей математической обработкой результатов анализа. Отдельные модели этих приборов по размерам не превышают формата обычной книги, их электропитание осуществляется как от электрической сети, так и от батареек, что позволяет быстро, правильно и с хорошей воспроиз-



**Рис. 2.** Схема анализа окрашенных соединений с применением пенополиуретанов и стандартные шкалы для визуального определения соединений: 1 –  $\text{Co}^{2+}$  в виде  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ; 2 – анионных поверхностно-активных веществ в виде ассоциата с фенантролиновым комплексом Fe(II); 3 – катионных поверхностно-активных веществ с сульфоталеиновым красителем бромфеноловым синим

изводимостью выполнять анализы не только в химических лабораториях, но и в полевых условиях.

Визуальное детектирование лежит в основе тест-методов анализа – экспрессных, простых приемов обнаружения и определения веществ, обычно не требующих существенной подготовки пробы, использования сложных приборов, сложного лабораторного оборудования, а главное – обученного персонала [4]. В тест-методах с применением пенополиуретанов о наличии интересующего компонента судят по тону появившейся в результате сорбции окраски, а о количестве – по ее интенсивности, которую сравнивают со стандартной шкалой, то есть с интенсивностью окраски таблетки пенополиуретана после сорбции интересующего компонента с известной концентрацией (см. рис. 2). Воспроизводимость визуального наблюдения при цветных реакциях можно оценить в 10–30%, в некоторых случаях тест-методы с применением пенополиуретанов следует рассматривать как полуколичественные, но зато они гарантируют быстроту, не требуют оборудованной лаборатории и могут быть выполнены

в том месте, где находится объект анализа, — в поле, возле реки, в жилом доме.

Разумеется, рассказанное лишь малая часть того, как можно использовать свойства пенополиуретанов в химическом анализе. Приведенные примеры показывают, что пенополиуретаны весьма перспективны как сорбенты и полимерные матрицы для разработки новых, экспрессных и чувствительных сорбционно-спектроскопических методов анализа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, вы познакомились с методами получения, структурой и свойствами пенополиуретанов и, возможно, открыли для себя что-то новое в этом старом знакомом — материале, с которым каждый из нас встречался неоднократно. Автор надеется, что эта статья привлечет внимание к познанию удивительного химического мира и других веществ и материалов, созданных человеком и порой настолько уже привычных, что мы перестаем их замечать. В “Соросовском Образовательном Журнале” можно найти интересную информацию о строении, свойствах и применении полимеров (1996. № 2; 1997. № 5), в том числе жидкокристаллических (1997. № 6) и неорганических (1996. № 10), химических волокон (1996. № 3), современных композиционных материалов (1995. № 1), фосфорорганических соединений (1996. № 7), пестицидов (1997. № 4), стекла (1996. № 3). Вопросы, касающиеся химического анализа, популярно изложены в книгах [4, 5].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия пенополиуретанов. М.: Химия, 1986. 470 с.
2. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. 277 с.
3. Braun T., Navratil J.D., Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbent in Separation Science. Boca Raton: CRC Press, 1985. 220 p.
4. Золотов Ю.А. Наука. Время. Люди. М.: Наука, 1996. 268 с.
5. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: Проблемы и достижения. М.: Наука, 1992. 284 с.

\* \* \*

Станислава Григориевна Дмитриенко, кандидат химических наук, доцент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: методы концентрирования в аналитической химии, экстракция с помощью макроциклических соединений, сорбция на пенополиуретанах и разработка сорбционно-спектроскопических методов анализа объектов окружающей среды. Автор 110 научных работ, соавтор двух монографий, имеет десять авторских свидетельств и патентов.