

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ¹

© 2024 г. Т. А. Воробьева^а, В. В. Матвеев^а, А. Е. Чалых^{а, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: chalykh@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

На примере сложных полиэфируретанов в многокомпонентных растворителях продемонстрированы широкие возможности регулирования морфологии высокополимерных конденсационных структур, получаемых методом диффузионного обогащения этих растворов нерастворителем. Для определения размеров и конформации структурных элементов растворов, определяющих разнообразие образующихся структур, использован метод динамического светорассеяния. Полученные результаты позволили сделать выводы об особенностях строения этих структур. Неопределенность значений составов выделяющихся фаз и их свойств при использовании многокомпонентных растворителей пока не дает возможности определения размеров этих структур указанным способом.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, структура раствора, полиэфируретан

DOI: 10.31857/S0044185624060027, EDN: MQLWWQ

ВВЕДЕНИЕ

В принятой в настоящее время технологии получения пленочных материалов используют метод конденсационного структурообразования, при котором путем диффузионного обогащения исходных гомогенных растворов высокомолекулярных соединений нерастворителем (осадителем) достигается переход в двухфазное (гетерогенное) состояние с образованием различного рода конденсационных дисперсных систем и структур [1]. Накопленные в процессе разработки метода результаты, обобщенные в ряде монографий и сборников трудов, например [2, 3], свидетельствуют, что требуемый комплекс физико-механических, химических и эксплуатационных свойств материалов, получаемых таким способом, достигается выбором полимера, составом

раствора и осадительной ванны, и что принципиальное значение для реализации возможности регулирования структурно – морфологических характеристик конечных систем и материалов имеет информация об обобщенной диаграмме фазового состояния системы полимер-растворитель-нерастворитель (осадитель) с указанием траектории движения фигуративной точки системы. Получаемая из диаграмм состояния информация дает представление о составе равновесных фаз, но не дает представления о морфологии образующихся двухфазных систем. В случае низкомолекулярных компонентов система может достигать равновесия с образованием плоской границы раздела 2-х фаз. В случае, если один из компонентов является полимером, возникающие двухфазные дисперсные системы и структуры во многих случаях представляют собой в той или иной степени неравновесные образования и эта неравновесность – причина фиксации образующихся конденсационных структур.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

Развитие представлений об архитектуре макромолекул и их растворов (наличие линейных, циклических, сетчатых, звездо- и гребнеобразных молекул и топологически связанных разнообразных фрагментов полимерных молекул) [4] показало, что именно структура молекул полимера, величина молекулярной массы (ММ) и выбранный растворитель определяют свойства (размер и форму) структурных элементов раствора и, следовательно, положение пограничных кривых диаграмм состояния систем полимер-растворитель или полимер-растворитель-осадитель в координатах состав-температура.

В этом отношении возможности влияния на состав, а, следовательно, и свойства таких структурных образований, могут быть существенно расширены в результате использования многокомпонентных систем [5]. В [6] приведены результаты нашего исследования возможностей регулирования морфологии высокомолекулярных конденсационных структур на примере растворов сложного полиэфируретана (ПЭУ) Санпрен18 при использовании многокомпонентных растворителей. Важные представления о структурных элементах в изученных системах были получены при сравнении величин характеристических вязкостей. Полученные результаты свидетельствуют о том, что размеры структурных элементов полимера в системах, содержащих в качестве модифицирующей добавки морфолин, крупнее, чем в системах, содержащих мочевину. Эти результаты качественно согласуются с положением бинодальных кривых квазибинарных диаграмм состояния исследованных систем. В системе, содержащей морфолин, область гетерогенности больше сдвинута в сторону оси ординат по сравнению с диаграммой состояния системы, содержащей мочевину, что находится в соответствии с представлениями Гильдебранда [7] о влиянии соотношения размеров молекул компонентов бинарной системы на положение бинодалей на диаграммах состояния этих систем.

Такой подход с учетом представлений о размерах структурных элементов растворов по результатам определения характеристической вязкости позволил объяснить различия в пористости полученных из этих растворов пленок.

В настоящей работе сделана попытка получения сведений о размерах и морфологии структурных элементов растворов сложных ПЭУ методом динамического светорассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован ПЭУ Санпрен LQ-X5 (Япония). Конденсационные структуры получены из 20% раствора ПЭУ LQ-X5 при введении мочевины (2%) (а) и морфолина (10%) (б) в качестве добавок к растворителю ДМФА (табл. 1). Структуры получали в одинаковых условиях нанесением раствора с помощью ракли с зазором 1 мм на стеклянную подложку, с последующим погружением ее в среду осадителя (воды), промывкой полученной структуры в десориентированной воде, отжимом и сушкой при комнатной температуре на воздухе.

Диаграммы фазового состояния в квазибинарных системах получали методом точек помутнения [8] в диапазоне температур от 5°C до 30°C и составов от 2% до 25% ПЭУ (рис. 1). При этом содержание воды в растворах приближено к тем концентрациям, при которых растворы начинают мутнеть (опалесцировать) в результате начала процесса фазового распада. Для растворителя (а) – это 5%, для растворителя (б) – 7%. Фазовую структуру пленок исследовали методом

Таблица 1. Составы многокомпонентных растворителей

Растворитель	а	б
Мочевина	2	
ДМФА	98	90
Морфолин		10

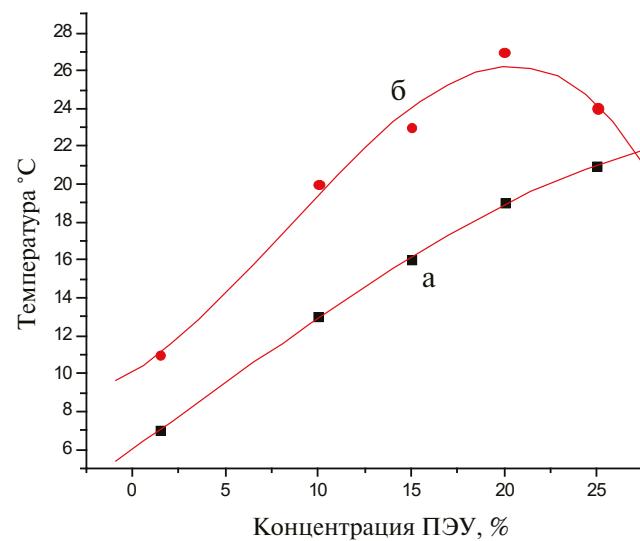


Рис. 1. Квазибинарные диаграммы состояния растворов ПЭУ в растворителе ДМФА-мочевина-вода (а) и в растворителе ДМФА-морфолин-вода (б).

одноступенчатых углеродно-платиновых реплик с помощью трансмиссионного электронного микроскопа EM-301 Philips (рис. 2).

Установлено, что диаграммы состояния и поистоть образцов, полученных в [7] из Санпрен18 и Санпрен LQ-X5 с использованием одних и тех же многокомпонентных растворителей, находятся в хорошем соответствии, что позволяет предполагать аналогичную топологическую структуру растворов ПЭУ.

Размер рассеивающих свет наночастиц ПЭУ исследовали методом динамического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS, поверенном на стандартном полистирольном латексе в кварцевых и акриловых кюветах. Растворы полимеров перед измерением фильтровали через политетрафторэтиленовый фильтр (насадка на шприц) с размером пор 0,45 мкм.

Диапазон измерений прибором размеров частиц составляет от 0,6 до 6000 нм. В качестве источника света в приборе установлен монохроматический Не-Не лазер, генерирующий излучение длиной волны 632,8 нм. Растворы предварительно термостатировали при температуре измерения в течение не менее 2 ч в закрытых кюветах. Результаты эксперимента представлены по трем-четырем последовательным циклам измерений, каждый из которых, в свою очередь, был результатом автоматической обработки 10–15 "прогонов". Основной сигнал от рассеивающих частиц прибор регистрировал в области 1–1000 нм. В отдельных случаях были зафиксированы сигналы в областях <1 нм и >1 мкм, которые мы посчитали артефактами. Обработка данных проводилась в программах Zetasizer Software v.6.20 и MSOffice Excel 2003. В основе расчетов лежит обработка данных о временных флуктуациях интенсивности света, рассеиваемого диспергированными в жидкости частицами. Скорость релаксации этих флуктуаций Γ связана с коэффициентом диффузии частиц D соотношением [9]:

$$\Gamma = Dq^2\eta, \quad (1)$$

где q – модуль волнового вектора рассеянного света.

В свою очередь, коэффициент диффузии сферических частиц в воде с коэффициентом вязкости η , связан с диаметром d этих частиц уравнением Стокса – Эйнштейна:

$$D = 4kT/3\pi\eta d, \quad (2)$$

где k – константа Больцмана, T – температура.

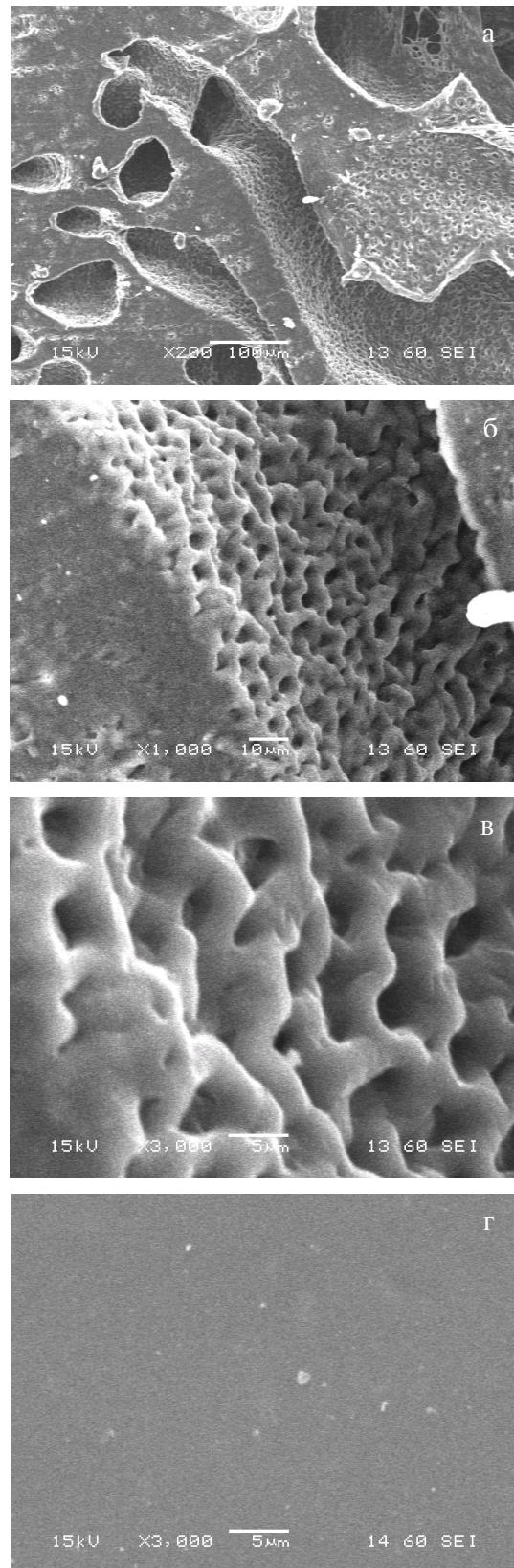


Рис. 2. Фазовая структура пленок полученных из раствора, содержащего в качестве компонента растворителя морфолин (а, б, в) и мочевину (г).

Для учета полидисперсности частиц при обработке экспериментальных данных программным обеспечением предусмотрена специальная процедура: весь диапазон размеров частиц разбивают на 70 участков, для каждого из которых методом наименьших квадратов подбирается оптимальная величина Γ и рассчитываются оптимальные значения D и d . Результатом такой обработки является получение распределения интенсивности рассеяния, числа или объема частиц по размерам.

На рис. 3 и 4 приведены полученные таким образом результаты. Напомним, что использованные растворы, помимо указанных растворителей а и б, содержат нерастворитель (осадитель) – воду, в количествах, указанных выше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение на приборе Malvern, не представляет сложностей [10]. Однако оценка размеров по формуле Стокса–Эйнштейна (2) требует

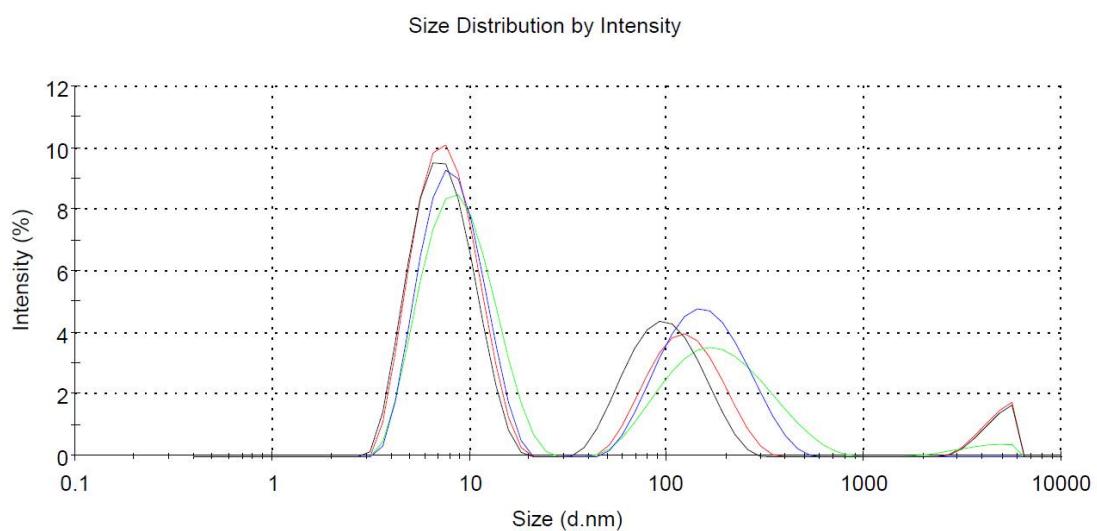


Рис. 3. Результаты автоматической обработки измерений интенсивности динамического рассеяния света сферическими структурами в растворе ПЭУ-растворитель (б).

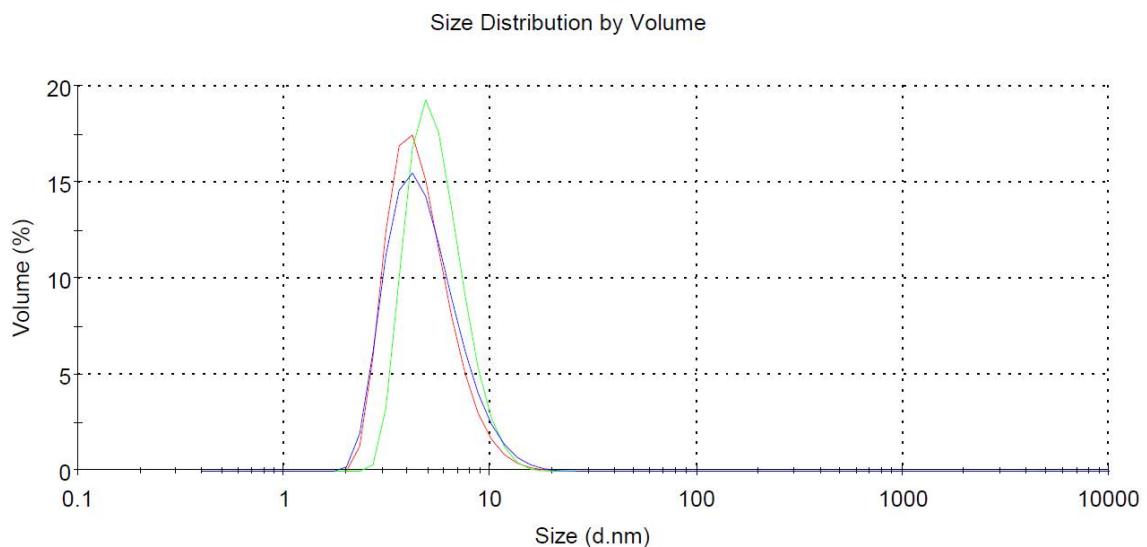


Рис. 4. Результаты автоматической обработки измерений интенсивности динамического рассеяния света цилиндрическими структурами в растворе ПЭУ-растворитель (а).

использования некой структурно-морфологической модели. При этом точность результата достигается соответствием использованной модели реальному состоянию полимерных макромолекул и их ассоциатов с компонентами растворителя в исследуемом растворе. Программное обеспечение спектрометра Malvern предусматривает использование самых простых моделей (сфера, спираль и цилиндр) для определения размеров этих элементов. Традиционно принятое программное обеспечение проводит экспертную оценку достоверности полученных результатов с учетом соответствия использования выбранной модели реальным структурным элементам и условий измерения. Однако, вероятность попадания представляющих во многих случаях реальный интерес многокомпонентных растворов в предлагаемый разработчиками алгоритм очень низка, т.к. предлагаемые алгоритмы не учитывают многих факторов, определяющих пространственное распределение компонентов, и конформационные факторы, которые определяют структуру исследованных растворов полимеров. В многокомпонентных системах феноменологическое и математическое описание моделей сопряжено с большими трудностями в связи с присутствием в растворах различных по природе и составу флуктуаций концентраций. В таких системах редко достигается количественная точность расчета размера [11]. В нашем случае молекулы сложного ПЭУ содержат блоки гибко- и жесткоцепного полимеров. При разнообразии групп, входящих в эти блоки, и групп, входящих в состав многокомпонентных растворителей, естественным является предположение, что в растворе его компоненты могут ассоциировать с образованием нескольких видов кластеров. При этом различные по химическим и структурным свойствам кластеры существуют не сами по себе, а могут являться фрагментами одной и той же молекулы, представляя собой модель "ожерелье" и, следовательно, закономерности их диффузии будут отличаться от закономерностей диффузии индивидуальных клубков сферической формы. В случае систем, в которых новая полимерная фаза выделяется в виде раствора в хорошем растворителе, (а как следует из [6], растворы, содержащие мочевину, относятся к таким системам), модель не только описать, но пока и представить особенно трудно. По неочевидным причинам структурные элементы, представляющие собой растворы полимеров

в хорошем растворителе, при постепенном повышении концентрации нерастворителя в какой-то момент, оказываются недоступными для нерастворителя. Как следует из рис. 4, в растворах, содержащих в качестве добавки к растворителю морфолин (б), при измерении интенсивности рассеяния и последующей обработке полученных результатов с использованием модели сферической формы, фиксируются два пика, что соответствует наличию в растворе двух размеров структурных образований. При этом экспертная оценка результата, данная установленной в приборе программой, указала на невозможность получения численных значений размеров обнаруженных сферических образований. Мы связываем такое заключение с тем, что использование программы сферической модели не дает возможности получения количественных результатов именно из-за ее несоответствия поведению системы не индивидуальных, как в модели, но связанных в "ожерелье" сферических частиц, реально существующих в изученной системе.

Для раствора, содержащего в качестве добавки к растворителю мочевину (а) в том же указанном диапазоне концентраций ПЭУ, первоначально (формально) мы задали прибору сферическую модель. Оснований для такого выбора не было. Полученные нами качественные сведения о структурах в изученных системах были с одной стороны противоречивыми, с другой – вообще необъяснимыми. Если в обоих случаях структуры сферические, то в системе (а) они могут быть более рыхлыми, и, возможно, поэтому более крупными, чем в системах (б), т.к. при увеличении концентрации нерастворителя качество растворителя хотя и ухудшается в обеих системах, но в системах (а) выделяющаяся полимерная фаза представляет собой раствор полимера в "хорошем" растворителе, тогда как в системе (б) – это раствор полимера в "плохом" растворителе. Однако величины характеристических вязкостей и взаимное расположение бинодалей на диаграммах состояния, свидетельствуют о том, что структурные элементы в растворах с мочевиной меньше по размеру, чем в системах, содержащих морфолин. И недоступность этих структурных образований для воды также подразумевает какую-то особенность этих образований. Как и следовало ожидать, в растворах с концентраций 0,3%, 0,6% и 0,9% ПЭУ прибор не фиксировал наличия сферических частиц, связывая этот факт с низкой

концентрацией частиц в растворе, и программа в разделе “экспертная оценка” просила повысить концентрацию раствора. Повышение концентрации ПЭУ до 9% не изменило ситуацию. Невозможность получения при использовании сферы в качестве модели какого-либо результата для системы, содержащей растворитель (а), – свидетельство того, что эта модель полностью не соответствует структуре реально существующих в растворе элементов. При использовании модели “цилиндр” прибор фиксирует наличие структурных элементов в растворе, но размеров частиц не дает. Таким образом, был получен качественный результат, подтверждающий, что в системах с растворителем (а) структурные элементы имеют анизометрическую форму.

В одной из своих ранних работ [12, 13] М. Бенген описал удивительную способность мочевины образовывать с белками нестехиометрические образования, так называемые аддукты (клатраты), или канальные соединения включения. Постепенно экспериментальные исследования расширяли круг веществ, способных вступать в нестехиометрическое взаимодействие с мочевиной. В 1971 году в [14] были собраны известные к тому времени сведения об этом явлении, о структурных особенностях этих соединений, об их практическом использовании. В работе [15] с помощью метода рентгеноструктурного анализа было установлено, что в растворах аддуктов н-парафинов $C_{10} C_{50}$ мочевина меняет ромбическую структуру, принимая форму тройной спирали с внутренним каналом, достаточным для размещения в нем зигзагообразной молекулы углеводорода. Отмечается также, что “в аддуктах гигроскопические свойства мочевины не проявляются”. С этим утверждением может быть связан тот факт, что образующиеся в присутствии мочевины кластеры в растворе ПЭУ, становятся недоступными для диффундирующего в раствор нерастворителя (воды). В [16, 17] описано разворачивание глобулярной структуры молекул поливинилового спирта (ПВС) и переход макромолекулы в волокнообразное состояние. Авторами делается предположение, что хемоадсорбированные на гидроксильных группах мономерных звеньев ПВС молекулы мочевины “эффективно изменяют внутримолекулярные расстояния между сегментами, разворачивая их относительно друг друга и изменяя (выпрямляя) конформацию цепей в целом”. Отмечается, что модифицированный таким образом

ПВС более растворим в воде, чем исходный полимер.

Принимая во внимание полученные нами в [6] результаты и наблюдения, приведенные в [15], мы предполагаем, что установленные нами структурные перестройки конформационного состояния сферических клубков ПЭУ при введении в состав раствора мочевины связаны с образованием аддуктов, что может быть подтверждено изучением структуры мочевины в этой системе методом рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А., Влодавец И.Н. Международный ежегодник Наука и человечество. М.: Знание. 1968. С. 346.
2. Папков С.П. Студнеобразное строение полимеров. С. П.: Химия. 1974.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, перер. и доп. М.: Научный мир. 2017.
4. Иржак В.П. Топологическая структура полимеров. М-во образования и науки. Казань: Изд. КНИТ У. 2013. С. 520.
5. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука. 1986. С. 288.
6. Воробьева Т.А., Герасимов В.К., Матвеев В.В., Чалых А.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 660.
7. Hildebrand J.H. // Discussions of the Faraday Society. 1953. V. 15. P. 9.
8. Алексеев В.Ф. // Горный журнал. 1879. Т. 4. № 10. С. 83.
9. Справочное руководство к прибору.
10. Коллоидная химия. Практикум и задачник под ред. В. В. Назарова и А.С. Гродского. СПб.: Лань. 2019. С. 436.
11. Джеймисон А., Макдонелл М. Новейшие Инструментальные методы исследования структуры полимеров / Пер. с англ. под ред. Платэ Н.А. М.: Мир. 1982.
12. Bengen M.F. Герм.патент OZ123438(18I/III 1940).
13. Bengen M.F. // Angewandte Chemie. 1951. V. 63. P. 207.
14. Нестехиометрические соединения. / Пер. с англ. под ред. д.х.н. проф. К. В. Астахова. М.: Химия. 1971. С. 607.
15. Lei Ch., Wang Q., Li L. // J. of Applied Polymer Science. 2009. V. 114. P. 517.
16. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия. 1983. С. 176.
17. Просанов И.Ю., Матвиенко А.А., Баханов Б.Б. // ФТ Т. 2011. Т. 53. № 6. С. 1234.