

УДК 541.64:539.2:532.77

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ОЛИГОМЕРНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Липатова Т.Э., Венгеровская Ш.Г., Шейнина Л.С.,
Храмова Т.С.

Изучены растворы ПАВ разной концентрации в полиоксипропиленгликоле методами электронной микроскопии, ЯМР и измерения поверхностного натяжения. Показано, что введение ПАВ приводит к изменению морфологии поверхностных слоев олигоэфира, что связано с изменением их энергетического и энтропийного состояний. В интервале содержания ПАВ от 0 до 0,3% найдена концентрация 0,03%, соответствующая переконформации молекул ПАВ в поверхностном слое, обеспечивающей его устойчивое состояние. Показано, что мицеллообразование в этих растворах при концентрации ПАВ 0,15% предшествует экстремальное изменение термодинамических функций поверхностного слоя ПАВ.

Структура полимеров является одним из факторов, определяющих физико-механические свойства полимерных материалов. Одним из путей ее регулирования может быть модификация исходных веществ, в частности олигомеров, поверхностно-активными веществами.

В проведенных ранее исследованиях [1] установлено, что введение ПАВ в отверждающуюся полиуретановую систему существенно влияет на кинетику формирования и структуру образующегося полимера. Механизм действия ПАВ в таких системах обусловлен образованием адсорбционных слоев — в начале реакции на границе раздела реакционная масса — воздух, а затем на поверхности возникающих в ходе процесса микронеоднородностей. При этом влияние адсорбционных слоев ПАВ находится в сложной зависимости от его концентрации и определяет кинетические особенности реакции. Действие адсорбционных слоев ПАВ в этом процессе может находиться в генетической связи с ролью ПАВ при модификации им исходного олигомера, так как известно, что во многих случаях, и в частности для полиуретанов, реализуется непосредственная связь между структурами олигомера и полимера [2]. При формировании полиуретанов на начальной стадии процесса структура системы определяется в основном олигомерным гликолем. В связи с этим представляло интерес выяснить особенности структурообразования в растворах ПАВ разной концентрации в олигогликоле и установить их природу.

В качестве объектов исследования использовали бинарные смеси, содержащие олигоэфир полиоксипропиленгликоль $M_n=1000$ (ППГ-1000) и ПАВ (КЭП-2) в разных соотношениях. КЭП-2 представляет собой нереакционноспособное ПАВ неионогенного типа, являющееся блок-сополимером полиоксиэтилен-, полиоксипропиленгликоля и производного диметилсилоксана [3].

Структуру жидкого олигомера изучали методом электронной микроскопии с помощью разработанной нами методики с замораживанием образцов. Жидкий образец помещали на подложку, укрепленную на специально сконструированной приставке к напылительной установке. Замораживание жидким азотом происходило в глубоком вакууме со скоростью ~10 град/мин. Застеклованный образец подвергали кислородному травлению в плазме высокочастотного разряда и Pt-углеродному напылению. После растворения такого образца в ацетоне получали углеродные реплики. Микрофотографии снимали на электронных микроскопах УЭМВ-100В и ЛЕМ-100С.

Поверхностное натяжение определяли по методу Вильгельми на установке, описанной в работе [4].

Спектры ЯМР высокого разрешения снимали на спектрометре BS-467 на частоте 60 МГц в температурном интервале 293–363 К. Точность установки температуры ±1,5 К. Химические сдвиги определяли относительно внутреннего эталона, гексаметилдиметилсилоксана.

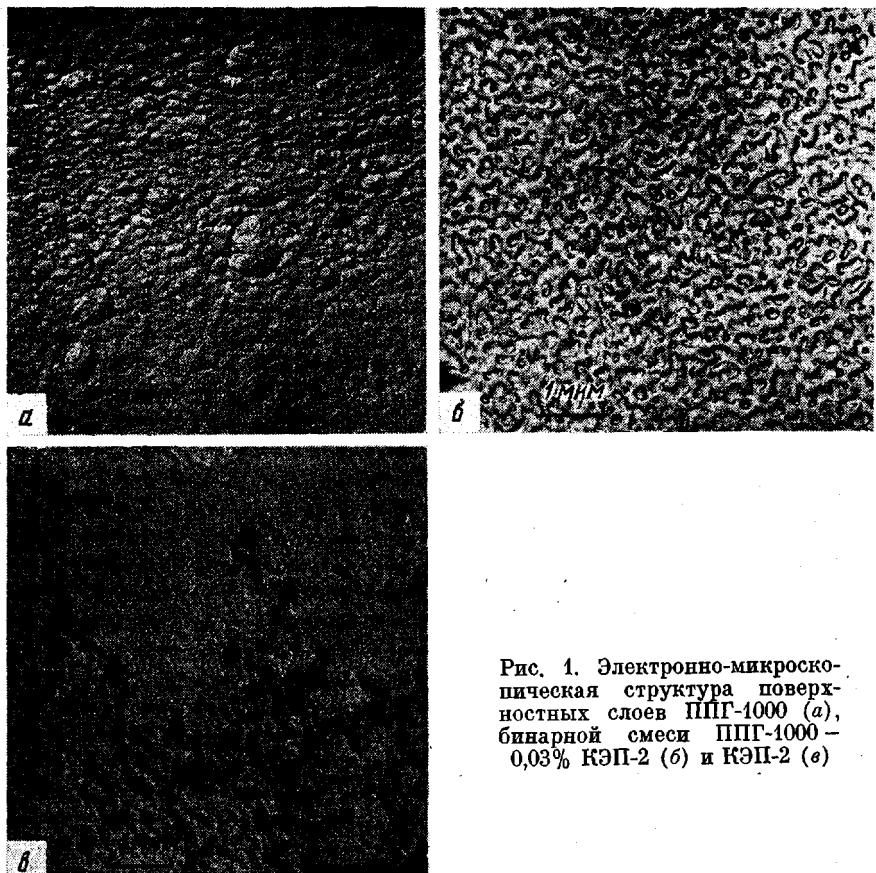


Рис. 1. Электронно-микроскопическая структура поверхностных слоев ППГ-1000 (а), бинарной смеси ППГ-1000 – 0,03% КЭП-2 (б) и КЭП-2 (в)

Используемая методика электронно-микроскопических исследований позволила оценить изменение структуры поверхностного слоя олигоэфира под влиянием введенного ПАВ. Слой олигоэфира характеризуется мелкоглобулярной структурой с включениями более крупных агрегатов (рис. 1, а). Глобулярный характер структуры сохраняется при введении в олигоэфир ПАВ, однако с увеличением содержания ПАВ возрастают размеры наблюдающихся структурных элементов. Резкое изменение и усложнение морфологической картины происходит при введении в ППГ-1000 0,03% КЭП-2: один из компонентов системы становится как бы матрицей, на которой второй распределяется в виде мелкоглобулярных и полигональных образований (рис. 1, б). Поверхностный слой КЭП-2 (рис. 1, в) представляет собой собранные в цепочки глобулоподобные образования, его структура не проявляется в поверхностных слоях бинарных смесей. Это позволяет сделать заключение о том, что картина, наблюдаемая в системах, содержащих КЭП-2, отражает либо морфологию олигоэфира, полученную под воздействием ПАВ, либо образование их совместных структур.

С чем могут быть связаны столь существенные различия в морфологии поверхностных слоев бинарных смесей в зависимости от концентрации ПАВ? Ответ, по-видимому, следует искать в изменении энергетического и энтропийного состояний этих слоев в зависимости от концентрации введенного ПАВ.

Полученная экспериментально концентрационная зависимость поверхностного натяжения ППГ-1000 – КЭП-2 может быть описана изотермой поверхностного натяжения для бинарных растворов ПАВ по уравнению, предложенному в работе [5]. Сопоставление экспериментальных и расчетных кривых (рис. 2) приводит к выводу о том, что это уравнение удовлетворительно описывает экспериментально полученные данные только в области концентраций, превышающих 0,03% ПАВ. Причиной расхождения данных расчета и эксперимента является резкое изменение поверхности

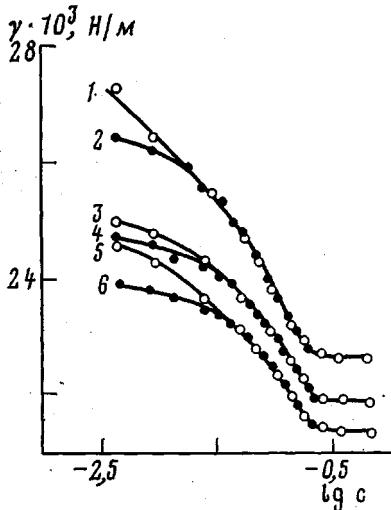


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения системы ППГ-1000 – КЭП-2, полученные экспериментально (1, 3, 5) и расчетным путем (2, 4, 6), при 333 (1, 2), 343 (3, 4) и 353 К (5, 6)

Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности сигналов протонов от температуры в системе ППГ-1000 – КЭП-2; 0 (1); 0,1 (2); 0,15 (3) и 0,03% (4)

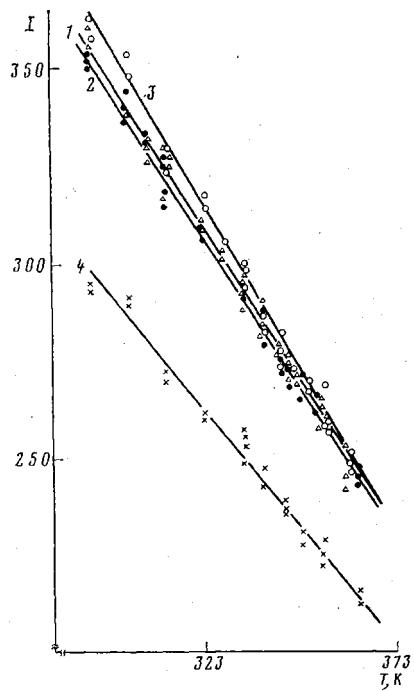


Рис. 3

стной активности ПАВ при концентрации 0,03 %. Можно полагать, что это происходит вследствие переориентации в вертикальное положение молекул ПАВ или их больших фрагментов в поверхностном слое (на границе с воздухом) [6, 7]. При выводе уравнения такую возможность не учитывали и потому расчетные значения поверхностного натяжения γ значительно меньше экспериментальных (рис. 2). Из этого рисунка видно, что при увеличении концентрации КЭП-2 значение γ меняется по-разному. На зависимостях поверхностного натяжения от содержания ПАВ можно выделить три области: 0–0,03%; 0,03–0,25%; более 0,25%.

Остановимся несколько подробней на концентрации 0,03% КЭП-2. Изменение ориентации молекул ПАВ в адсорбционном слое может приводить к вовлечению в этот процесс молекул олигоэфира. Косвенно это подтверждается рядом изменения морфологии поверхностного слоя бинарной смеси (рис. 1, б) и может быть подкреплено данными спектров ЯМР (рис. 3). При введении разных количеств КЭП-2 химические сдвиги сигналов протонов не изменяются, а интегральная интенсивность их закономерно снижается с увеличением температуры измерения. Как видно из последнего рисунка, только для одной концентрации ПАВ (0,03%) наблюдается существенное уменьшение интегральной интенсивности (на ~20%) во всем рассмотренном температурном интервале. Указанное снижение интегральной интенсивности может свидетельствовать об ограничении сегментальной подвижности [8] молекул олигоэфира до такой степени, что часть протонов не дает вклада в сигнал ЯМР. Результат этого эксперимента указывает на изменение объемных свойств в бинарной смеси под действием ПАВ.

Поскольку из всех приведенных данных следует, что сложный характер структурообразования в смесях КЭП-2 – ППГ-1000 является несомненным фактом, представляло большой интерес провести оценку термодинамических параметров поверхностных слоев разного состава. Рассмотрение би-

**Значения поверхностных энтропии и энталпии для бинарных систем
при разных концентрациях КЭП-2**

T, K	$\Delta H \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta S \cdot 10^5$, Дж/м ² ·град	$\Delta H \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta S \cdot 10^5$, Дж/м ² ·град	$\Delta H \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta S \cdot 10^5$, Дж/м ² ·град	$\Delta H \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta S \cdot 10^5$, Дж/м ² ·град
	0,005% КЭП-2		0,01% КЭП-2		0,03% КЭП-2		0,1% КЭП-2	
335	70,2	20	30,3	7,8	15,1	3	-8,6	-4,5
338	31,9	8	20	4,5	15,2	3	-1,1	-2,2
343	11,2	2	9,4	1,4	15,4	3	2,9	-1
348	1	-1	8,2	1	15,9	3	22,1	4,5
351	-6,3	-3	2,9	0,5	16,1	3	33,9	7,9
T, K	$\Delta H \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta S \cdot 10^5$, Дж/м ² ·град	$\Delta H \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta S \cdot 10^5$, Дж/м ² ·град	$\Delta H \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta S \cdot 10^5$, Дж/м ² ·град		
	0,15% КЭП-2		0,2% КЭП-2		0,27% КЭП-2			
335	-31,8	-11,7	-15,8	-7	-4,9	-	-3,7	
338	-13,4	-6	-9,5	-5	0,6	-	-2	
343	-0,8	-1,7	2,7	-1,3	10,2	-	0,8	
348	25,2	5,4	22,4	4,4	24,3	-	4	
351	38,9	9,1	40	9,3	35,7	-	8	

нарной системы позволяет осуществить термодинамические расчеты для смесей разной концентрации при различных температурах (таблица). Эти расчеты поверхностных термодинамических функций для бинарных смесей с разным соотношением ПАВ — олигогликоль в интервале температур 333–353 K проведены по уравнению, связывающему поверхностное давление с изменением энтропии и энталпии поверхностных слоев [9]

$$\Delta H = \pi + T \frac{d\pi}{dT},$$

где ΔH — изменение энталпии поверхностного слоя; π — поверхностное давление; $d\pi/dT$ — изменение энтропии поверхностного слоя.

Найденные значения ΔH и ΔS представлены в таблице, из данных которой видно, что две концентрации ПАВ выделяются своими характеристиками: 0,03 и 0,15 %. Для первой из них характерна независимость ΔS от температуры, что является свидетельством существования упорядоченной и достаточно прочной структуры, не поддающейся воздействию теплового фактора при изменении температуры на 20 K. А если рассматривать данные ЯМР, то этот интервал оказывается значительно шире. Таким образом, поведение 0,03 %-ного раствора КЭП-2 в олигогликоле может быть с достаточной степенью вероятности интерпретировано как переориентация молекул ПАВ в поверхностном слое. В этот процесс вовлекаются молекулы ППГ-1000, в результате чего происходит образование довольно прочной и упорядоченной совместной структуры.

Как видно из изотерм поверхностного натяжения (рис. 2), начиная с концентрации КЭП-2 0,25 %, увеличение содержания ПАВ не снижает поверхностного натяжения системы, т. е. эта концентрация соответствует ККМ. Но еще до достижения ККМ при концентрации 0,15 % в системе наблюдается экстремальное изменение термодинамических функций поверхностного слоя ПАВ, в частности энтропии. Этот факт свидетельствует о структурных изменениях в слое и может быть объяснен с точки зрения современных представлений о мицеллообразовании. Во-первых, это процесс, который характеризуется областью концентраций, а не является критической точкой [10]. Во-вторых, мицеллообразование, как и адсорбция, имеет не только энергетическую, но и энтропийную природу [11]. Последнее было хорошо продемонстрировано на модельной системе вода — углеводород при термодинамическом исследовании структуры протеинов [12]. Таким образом, мы можем полагать, что уже при концентрации КЭП-2 0,15 % в исследуемой системе начинается формирование мицелл. В зависимости от температуры системы этот процесс характеризуется либо максимальной энергией и самой высокой степенью хаотичности (353 K), либо

наибольшей упорядоченностью и минимальной энергией (333 К) (таблица), причем изменение знака термодинамических функций может быть связано с изменением формы мицелл [11].

Из изложенного выше следует, что в зависимости от концентрации КЭП-2 структура поверхностного слоя бинарной смеси (в смысле пространственной упорядоченности) заметно меняется. Поскольку КЭП-2 относится к сильным ПАВ, влияние поверхностного (границного) слоя в исследованных системах распространяется на значительное расстояние от границы раздела. Рассчитанная по данным работы [13] толщина граничного слоя в области исследованных концентраций ПАВ составляет $1,3 \cdot 10^{-6}$ м. При термодинамическом исследовании смеси установлено, что существуют две специфические концентрации ПАВ. Состояние 0,03%-ного раствора характеризуется наибольшей стабильностью и отражает поведение отдельных молекул. Для концентрации 0,15% характерны экстремальные значения термодинамических функций, описывающих начало мицеллообразования в системе, т. е. кооперативного поведения молекул.

Результаты данного исследования позволяют сделать вывод о том, что при возрастании роли граничных слоев в реакциях образования полиуретанов следует ожидать существенного изменения их кинетических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шейнина Л. С., Липатова Т. Э., Венгеровская Ш. Г., Нестеров А. Е., Лебедев Е. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1358.
2. Lipatova T. E., Shilov V. V., Minenko N. N. Angew. Makromolek. Chemie, 1981, B, 100, S. 99.
3. Дубяга Е. Г., Тигарова Г. И., Тараканов О. Г. Пласт. массы, 1979, № 2, с. 26.
4. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С. Информационное письмо № 6 ИХБС АН УССР. Киев: Наук. думка, 1969.
5. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М. Коллоидн. журн., 1969, т. 31, № 1, с. 140.
6. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1970, с. 19.
7. Пол Г. С., Танчук Ю. В., Файнерман А. Е. В кн.: Проблемы полимерных композиционных материалов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 97.
8. Sprevaček J., Schneider P. Makromolek. Chem., 1975, B, 176, № 11, S. 310.
9. Jasper J. J., Houseman B. L. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 1, p. 310.
10. Таубман А. Б., Никитина С. А. Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 5, с. 1179.
11. Ребиндер П. А. В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 9.
12. Nemethy G., Sheraga H. A. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 10, p. 1773.
13. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 624.

Институт органической
химии АН УССР

Поступила в редакцию
27.VI.1983

FEATURES OF STRUCTURIZATION IN OLIGOMER SOLUTIONS OF SURFACTANTS

*Lipatova T. E., Vengerovskaya Sh. G., Sheinina L. S.,
Khramova T. S.*

Summary

The solutions of surfactants of various concentration in polyoxypropylene glycol have been studied by electron microscopy, NMR and surface tension methods. Introducing of surfactants is shown to result in the change of morphology of surface layers of oligoether related with the change of their energetic and entropy states. In the 0-0.3% range of surfactants contents the 0.03% concentration corresponds to reorientation of surfactants molecules in the surface layer providing its stable state. The formation of micelles in these solutions at 0.15% concentration of surfactants is shown to be preceded by the extremal change of thermodynamic functions of the surface layer of surfactants.