

УДК 541.64:536.7:532.77

© 1991 г. Г. И. Листвойб, И. М. Райгородский,
Э. Ш. Гольдберг, В. В. Киреев, Л. К. Цивинская

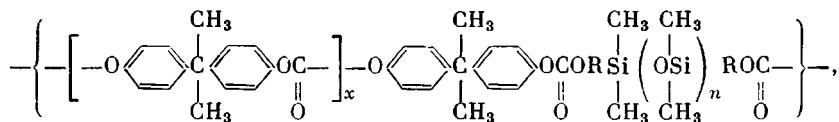
**ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ
НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИДИМИТЕЛСИЛОКСАНОВЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И МЕМБРАН
НА ИХ ОСНОВЕ**

Изучены структурные изменения концентрированных растворов полиблочных поликарбонат-полидиметилсилоксанов с различной неоднородностью по составу. Показано, что повышение неоднородности сопровождается ростом надмолекулярных образований в растворе и приводит к возникновению мицеллярных структур. Характер структуры и проницаемости мембран зависит не только от фазового состояния растворов, но и связан с неоднородностью образцов блок-сополимеров.

Структурные изменения в концентрированных растворах полимеров влияют на их фазовое состояние, которое на практике определяет процесс формования и свойства пленок и мембран [1]. Для блок-сополимеров (БС) исследованы [2, 3] некоторые особенности структуры их растворов, а также взаимосвязь между фазовым состоянием и природой растворителей (общих или селективных). Однако влияние композиционной неоднородности БС на свойства их растворов практически не исследовано.

Представлялось целесообразным изучить изменения в структуре и свойствах концентрированных растворов полиблочных поликарбонат-полидиметилсилоксанов (ПК-ПДМС) с учетом их неоднородности по составу (НС), тем более, что это обстоятельство важно с точки зрения фазового состояния и формирования структуры высокоэффективных газопроницаемых мембран из ПК-ПДМС).

В работе были исследованы ПК-ПДМС [4]



в качестве растворителя (общего) был выбран метиленхлорид, в качестве осадителя — этанол. ММ блок-сополимеров оценивали как в работе [5], а НС по параметру величины дисперсии распределения D [6] и определяли, как в работе [7].

Структурные изменения в концентрированных (5–20%-ных) растворах оценивали методом спектра мутности [8], используя спектрофотометр СФ-26. Расчет размеров (средний радиус r_w) надмолекулярных образований (НМО) проводили по формуле

$$r_w = \frac{\alpha \lambda_{cp}}{2\pi \mu_0}$$

где α — относительный размер частиц; μ_0 — показатель преломления дисперсионной среды; λ_{cp} — средняя длина волны, нм.

Динамическую вязкость растворов определяли на вискозиметре ВПЖ-1 с $k = -0,19$.

Тройные фазовые диаграммы строили по точкам помутнения. Анализ фазовых диаграмм проводили по методике работы [9]. Мембранны готовили нанесением рас-

Таблица 1

**Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров ПК-ПДМС,
содержащих 50 вес.% ПДМС-блока**

Образец ПК-ПДМС	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	$M_z \cdot 10^3$	$\frac{M_w}{M_n}$	Диспер- сия рас- пределе- ния $D \cdot 10^3$	Средний радиус НМО $r_w, \text{ нм}$	Содержание в БС фрак- ции, включающей ПДМС-блок в количестве, %			
							70±5	60±4	50±5	40±4
БС-1	32,0	53,3	75,3	1,7	2,8	100	1,7	5,3	69,2	23,8
БС-2	20,9	39,4	52,9	1,9	4,2	250	3,3	9,2	53,7	33,8
БС-3	16,8	31,7	44,0	1,9	6,0	550	3,8	10,0	34,6	51,6

* 15%-ный раствор в метиленхлориде.

твора ПК-ПДМС на стеклянную подложку с последующей сушкой их при 20° в вакууме в течение суток. Морфологию мембран исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-80 «Hitachi» при увеличении 10⁴, низкотемпературные скобы получали в жидком азоте.

Газопроницаемость мембран по CO₂, N₂, Ar, He определяли волюметрическим методом в условиях сканирования по давлению от 0,1 до 1 МПа, приводя поток газа $Q_{\text{общ}}$ через мембрану к единице давления по формуле

$$Q_{\text{пп}} = \frac{Q_{\text{общ}}}{\Delta p},$$

где Δp – перепад давления газа на мембране, МПа.

Приведенные в табл. 1 молекулярные характеристики БС показывают, что при одном и том же составе (50 вес.% ПДМС-блока) с ростом молекулярной массы ПК-ПДМС неоднородность по составу увеличивается от БС-1 к БС-3. Анализируя композиционную неоднородность ПК-ПДМС, следует отметить и существенное различие их фракционного состава в широком диапазоне. Содержание каждой фракции определяли из данных двухдетекторной ГПХ. При этом содержание основной фракции в ПК-ПДМС (50±5 вес.% ПК-блока) для БС-1 и БС-3 составляет соответственно 69,2 и 34,6 вес.%. Кроме того, БС-2 и БС-3 характеризуются повышенным содержанием ПК-блока. Поэтому исследуемые ПК-ПДМС можно представить как смеси БС различного фракционного состава. Очевидно, что диапазон изменения фракционного состава в БС, т. е. НС, будет влиять на свойства их растворов. Сопоставление размеров НМО с величиной дисперсии ПК-ПДМС по составу (при постоянной концентрации) показывает, что повышение НС сопровождается ростом размеров НМО от 100 до 1000 нм. Очевидно, что размеры НМО отражают степень регулярности структуры БС, которая зависит от их композиционной неоднородности [10].

Изучение структурной упорядоченности растворов ПК-ПДМС в зависимости от их концентрации показывает (рис. 1), что для БС-1 размеры НМО постоянны во всем диапазоне концентраций. Это свидетельствует о существовании регулярной надмолекулярной структуры ПК-ПДМС в растворе, что можно объяснить невысокой НС БСПЛ-1. При этом вязкость при концентрировании раствора монотонно возрастает, и он остается оптически прозрачным.

Поведение растворов БС-2 и БС-3 связано с большей неоднородностью по составу ПК-ПДМС, причем до 15%-ной концентрации величины НМО не изменяются, и раствор остается прозрачным. Далее размеры частиц в растворе уменьшаются при нелинейном росте вязкости, что свидетельствует об образовании мицеллярной структуры (появление мутности растворов).

Для понимания влияния состава ПК-ПДМС на структурное поведение БС в растворе были исследованы образцы с содержанием 40 и 60 вес.% «жесткого» ПК-блока. Как видно из рис. 2, при увеличении

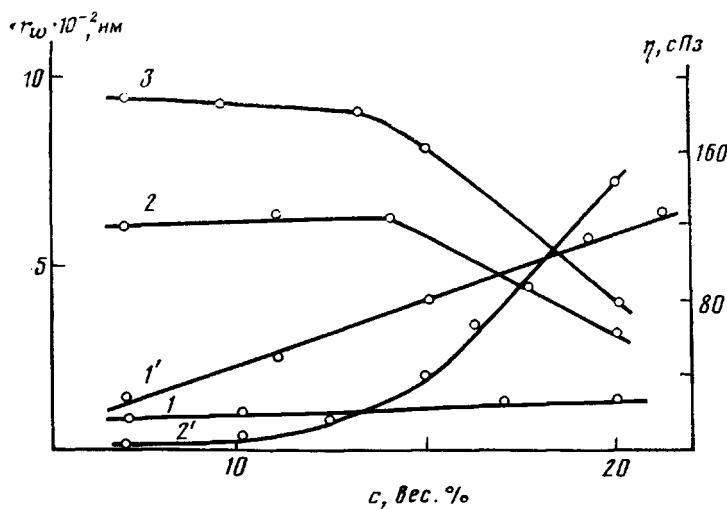


Рис. 1. Зависимость средних радиусов НМО (1–3) и динамической вязкости ($1'$, $2'$) растворов БС-1 (1), БС-2 (2), БС-3 (3) от концентрации ПК – ПДМС в растворе

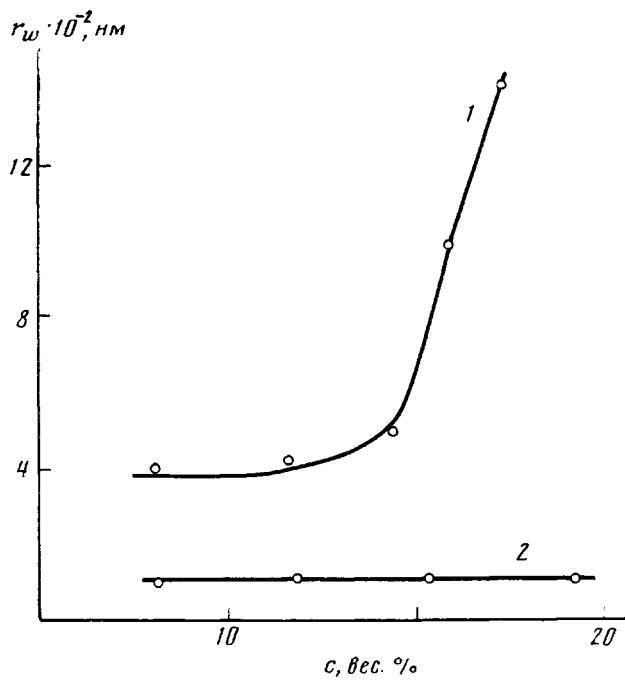


Рис. 2. Зависимость средних радиусов НМО растворов, содержащих 60 вес. % ПК-блока (1) и 40 вес. % ПК-блока (2) от концентрации ПК – ПДМС в растворе

концентрации ПК-ПДМС в растворе БС, обогащенного «гибким» ПДМС-блоком (кривая 2), размеры НМО (100 нм) не изменяются, и раствор остается оптически прозрачным, как и в случае БС-1. Для состава ПК-ПДМС с 60 вес. % ПК-блока происходит резкий рост размеров частиц, при этом раствор мутнеет.

Для объяснения наблюдаемых процессов необходимо учитывать характер распределения и соотношение гибких и жестких блоков в НМО или «доменах» в растворе БС. Очевидно, что поведение растворов ПК-ПДМС с различным составом определяется характером агрегации ПК-блоков, ограниченно растворяющихся в метиленхлориде при кон-

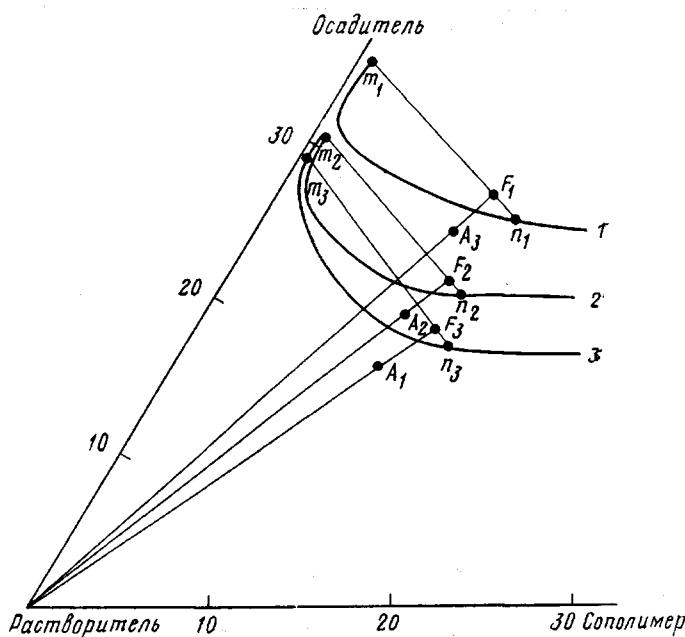


Рис. 3. Фазовые диаграммы системы БС – растворитель – осадитель для БС-1 (1), БС-2 (2) и БС-3 (3)

центрировании системы. Вероятно, при содержании ПК-блоков менее 50 вес.% большая их часть находится внутри НМО, поэтому существенных изменений в их размерах при концентрировании системы не происходит. Для ПК-ПДМС с 60 вес.% ПК-блоков последние в растворах находятся как внутри НМО, так и вне их [11]. При концентрировании системы взаимодействие между жесткими ПК-блоками возрастает, что приводит к росту размеров частиц и образованию мицеллярной структуры растворов ПК-ПДМС, о чем свидетельствует рост мутности системы.

Таким образом, структура растворов ПК-ПДМС с различной степенью НС в общем растворителе до определенных высоких значений концентраций изменяется от молекулярной при малых НС до мицеллярной при больших НС.

Фазовое состояние растворов ПК-ПДМС при добавлении в систему осадителя наглядно отражается в характере тройных диаграмм БС – растворитель – осадитель. Как видно из рис. 3, растворы БС с меньшей неоднородностью по составу обладают большей областью существования однфазной системы (кривая 1).

Анализ фазовых диаграмм позволяет оценить характер структуры при фазовом распаде растворов, которая определяется соотношением объемов и составом образующихся фаз [1]. Так, например, для ПК-ПДМС 12%-ной концентрации (точка А) при распаде системы на фазы, соотношение объемов высоко- и низкоконцентрированных фаз определяется, как и в работе [9], отношением отрезка F_m к F_n (рис. 3). Это отношение равно 5,2 для БС-1, 7,9 для БС-2 и 12,0 для БС-3. Поэтому при прочих равных условиях и массообменные свойства для БС-1 должны быть выше из-за относительно меньшего содержания высококонцентрированной фазы в растворе, определяющей структуру мембрани.

Это находит свое отражение и в морфологии мембран асимметричной структуры (рис. 4). Видно, что мембрани, полученные из БС-2 12- и 15%-ной концентрации, имеют похожую структуру по характеру пальцеобразных микропор, вытянутую вдоль поверхности. Однако в первом случае наблюдается более рыхлая структура, особенно в переходном слое с меньшей толщиной перегородок (0,2–0,3 мкм и 0,65 мкм соответственно), а также более тонкий диффузионный слой (3 и 5 мкм соответственно).

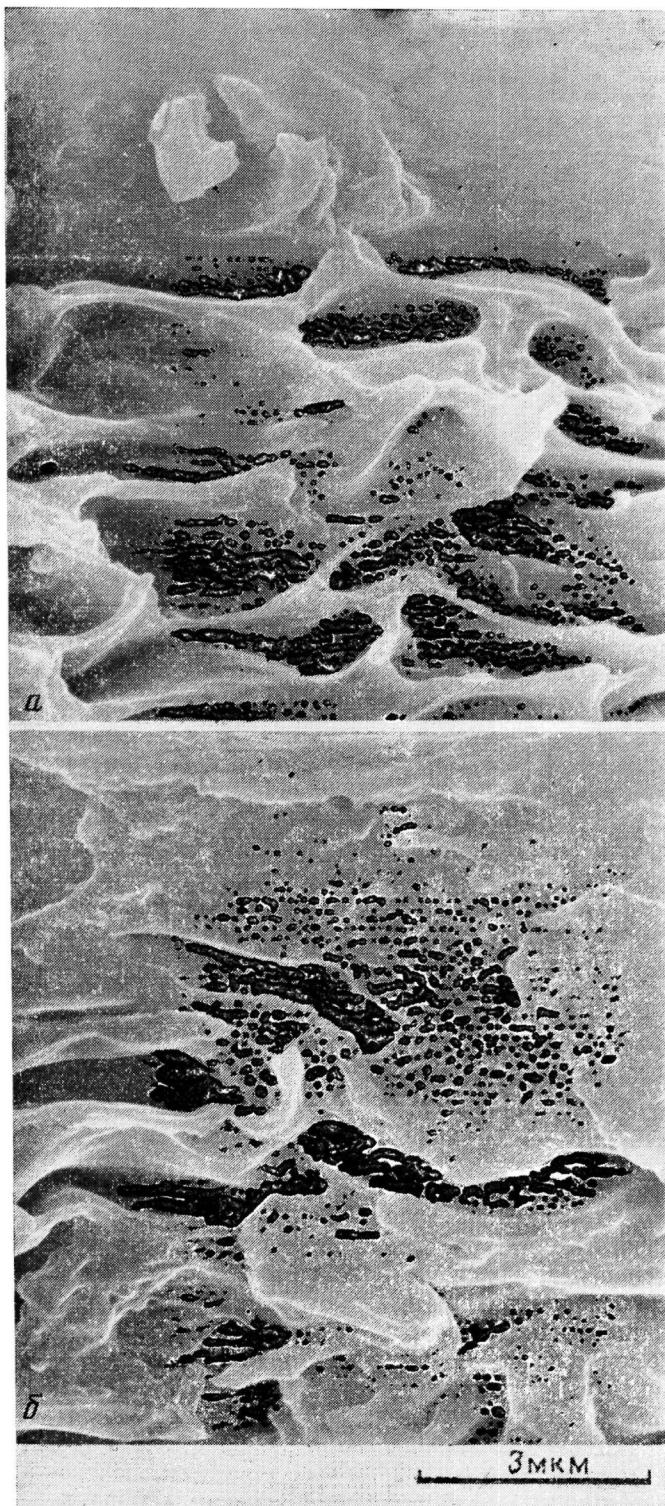


Рис. 4. Электронные микрофотографии асимметричных мембран, полученных из растворов БС-2 12%-ной (а) и 15%-ной концентрации (б)

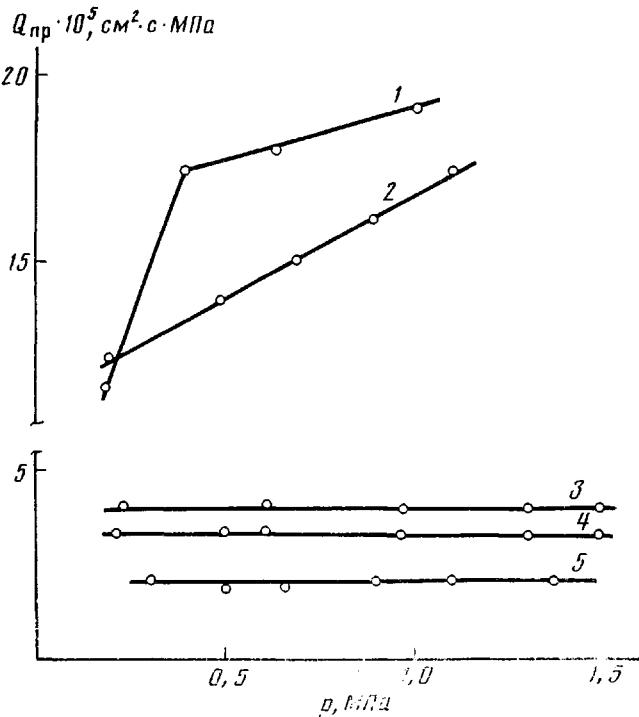


Рис. 5. Зависимость приведенного потока газов от давления для мембран на основе 15%-ного (1, 3-5) и 12%-ного (2) растворов БС-3. 1 – CO_2 ; 2, 3 – Ar; 4 – He; 5 – N_2

Из табл. 2 видно, что проницаемость мембран уменьшается с повышением концентрации ПК-ПДМС в растворе, а селективность газопроницаемости увеличивается. Одновременно при одной и той же концентрации ПК-ПДМС блок-сополимеры с меньшей НС обладают лучшими массообменными свойствами.

Рыхлость структуры мембраны, полученной из 12%-ного раствора БС, сказывается на линейном характере величин приведенного потока газа от давления (рис. 5, кривая 2). При 15- и 18%-ном содержании БС в растворе диффузионный поток $\text{N}_2, \text{Ar}, \text{He}$ через мембрану не зависит от давления (рис. 5). Сложная зависимость потока CO_2 от давления (кривая 1) свидетельствует о взаимодействии материала мембраны с этим газом [12].

Таблица 2

Массообменные характеристики мембран из блок-сополимеров ПК-ПДМС

Образец ПК-ПДМС	Концентрация ПК-ПДМС, вес. %	$Q_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{МПа})^*$				Селективность Ar/N_2
		Ar	N_2	He	CO_2	
БС-1	15	6,6	3,2	4,8	28,9	2,06
	18	3,2	1,4	2,4	17,0	2,28
БС-2	12	40,0	30,0	40,0	–	1,33
	15	5,2	2,4	4,0	26,5	2,26
	18	3,0	1,3	2,1	15,0	2,31
БС-3	12	14,0	7,4	12,0	50,0	1,89
	15	4,0	1,9	3,2	17,8	2,11
	18	2,9	1,3	2,0	15,0	2,23

* При давлении 0,5 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. // Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.
2. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 10. С. 1871.
3. Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Генин Я. В., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 509.
4. Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Кобзева Г. Н., Макарова Л. В., Эльце-фон Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 26. № 1. С. 25.
5. Гурьяннова В. В., Алексеева О. Ф., Нариньянц Н. А., Жданова В. В., Аршава Б. М., Павлов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1156.
6. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Композиционная неоднородность сополимеров. Л., 1988. 247 с.
7. Листвойб Г. И., Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Киреев В. В., Копылов В. М., Бредина Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 280.
8. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. // Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. 176 с.
9. Каракецов В. Г., Бон А. И., Куц Г. И., Дубяга Е. Г., Гусев А. Ф., Дубяга В. П. // Хим. пром-сть. 1987. № 9. С. 551.
10. Xu M., MacKnight W. J., Chen-Tsai C. H. Y., Thomas E. L. // Polymer. 1987. V. 28. № 13. P. 2183.
11. Le Grand G. L. // J. Polymer Sci. B. 1969. V. 7. P. 579.
12. Тимашев С. Ф. // Физикохимия мембранных процессов. М., 1988. 240 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
26.04.90

G. I. Listvoib, I. M. Raigorodskii, E. Sh. Gol'dberg,
V. V. Kireev, L. K. Tsivinskaya

INFLUENCE OF THE COMPOSITIONAL HETEROGENEITY ON THE STRUCTURE, PHASE STATE AND PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLYCARBONATE – POLYDIMETHYLSILOXANE BLOCK COPOLYMERS AND MEMBRANES ON THEIR BASIS

Summary

Structural changes of concentrated solutions of polyblock polycarbonate – polydimethylsiloxane copolymers of various compositional heterogeneity have been studied. An increase of heterogeneity is accompanied by the growth of supermolecular formations in solution and results in appearance of the micellar structures. The character of the structure and permeability of membranes depends not only on the phase state of solutions, but is related with the compositional heterogeneity of block copolymers.