

УДК 541.64:532.77

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ СИЛОКСАНКАРБОНАТУРЕТАНОВОГО СОПОЛИМЕРА¹

© 1997 г. Л. В. Дубровина, С.-С. А. Павлова, Т. П. Брагина, Л. И. Макарова,
Л. В. Филимонова, А. А. Жданов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 11.01.96 г.
Принята в печать 16.05.96 г.

Исследована структура разбавленных растворов полиблочного силоксанкарбонатуретанового сополимера, содержащего термодинамически несовместимые блоки в трех принципиально различных по термодинамическому качеству средах: в общем растворителе, селективном и промежуточном, полуселективном растворителе. Обнаружена и исследована область метастабильного микрофазового расслоения в селективном растворителе (бензоле). Изучена межмолекулярная ассоциация в полуселективном растворителе (диоксане) и определена лабильность таких ассоциатов.

Растворители блок-сополимеров принято характеризовать по растворимости в них соответствующих гомополимеров: общие, в которых хорошо растворяются все типы блоков, и селективные, в которых растворяются только некоторые из блоков. В селективных растворителях [1, 2] блок-сополимеры обычно образуют мицеллы, ядро которых состоит из нерастворимых блоков, а растворимые блоки образуют оболочку мицелл. Возможна другая ситуация, когда оба гомополимера растворимы, но термодинамические параметры взаимодействия различных блоков с растворителем существенно различаются. Такие растворители мы будем называть полуселективными.

В настоящей работе представлены результаты исследования полиблочного силоксанкарбонатуретанового сополимера (СКУ) в селективном и полуселективном растворителе, а также проведено сопоставление структуры растворов сополимера в селективном, полуселективном и в общем хорошем растворителе.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования ди- и триблочных сополимеров выявили общие закономерности формирования структуры растворов таких сополимеров [3–6]. Но в литературе не описана система сополимер–полуселективный растворитель. В таком растворителе представляется возможность изучения различных типов ассоциации макромолекул, позволяющая на количественном уровне оценить влияние предыстории образования раствора на размеры и устойчивость ассоциатов.

В качестве объекта исследования был взят силоксанкарбонатуретановый сополимер полиблочной структуры, полученный взаимодействием олигосилоксан- и олигокарбонатдиолов с 4,4'-дифенилметандиацианатом (МДИ). Олигодиметилсилоксан-диол с концевыми группами $-Si(CH_3)_2CH_2OCH_2CH_2OH$ имел степень полимеризации 8, а олигокарбонатдиол на основе дифенилолпропана – 7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополимера проводили в две стадии. Вначале получали макродицианат олигосилоксандиола, вводя раствор олигодиола в хлороформе к раствору МДИ при мольном соотношении диол : МДИ = 1 : 2. Реакцию вели в атмосфере аргона при 60°C в присутствии диэтилдикаприлата олова. После перемешивания в течение 2 ч к полученному аддукту прибавляли раствор олигокарбоната в хлороформе при мольном соотношении аддукт : олигокарбонат = 1 : 1. Реакционную смесь прогревали 8 ч, после чего сополимер переосаждали в гептан, сушили при остаточном давлении 20 мм рт. ст. при 50°C. Выход сополимера 91%.

В качестве растворителей использовали ТГФ, хлороформ, диоксан, бензол. Подготовку растворителей для измерений проводили по стандартным методикам.

Характеристические вязкости сополимера и гомополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Разбавление проводили непосредственно в вискозиметре. Характеристическую вязкость находили графической экстраполяцией приведенной вязкости η_{ud}/c

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08558а).

Таблица 1. Инкременты показателей преломления гомополимеров и сополимера

Образец	Значения dn/dc			
	ТГФ	хлороформ	диоксан	бензол
Полисилоксануретан	0.100	0.055	0.079	-0.018
Поликарбонатуретан	0.197	0.164	0.183	-
Сополимер СКУ	0.162	0.128	0.148	0.075

на бесконечное разбавление в соответствии с уравнением Хаггинса

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k_X[\eta]^2 c + \dots,$$

где k_X – константа Хаггинса.

Светорассеяние растворов изучали на фотогениодиффузометре "Fica" (Франция) при $\lambda = 546$ нм в вертикально поляризованном свете в интервале углов 30° – 150° при 25°C . Калибровку прибора осуществляли по бензолу. Диапазон концентраций 0.02–3.2 г/дл. Разбавление раствора проводили непосредственно в измерительной кювете.

Инкременты показателей преломления измеряли при 25°C с помощью рефрактометра Пульфриха с дифференциальной кюветой. Результаты представлены в табл. 1.

Для расчета состава сополимера мы воспользовались правилом аддитивности инкрементов показателей преломления гомополимеров [7]

$$dn/dc = (dn/dc)_A W_A + (dn/dc)_B (1 - W_A)$$

Массовая доля силоксануретанового компонента в сополимере $W_A = 0.34$, а карбонатуретанового – $W_B = 0.66$.

Гомополиуретаны получали взаимодействием каждого из олигодиолов с МДИ в тех же условиях, что и сополимер.

Удельный парциальный объем \bar{V} измеряли пикнометрически при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. В диоксане удельный парциальный объем полисилоксануретана равен 0.8915, поликарбонатуретана 0.837, сополимера 0.853 см³/г.

Таблица 2. Характеристики гомополимеров и их смеси

Образец	$A_2 \times 10^4$	$[\eta]$	k_X	$A_2 \times 10^4$	$[\eta]$	k_X	χ
	ТГФ			диоксан			
Поликарбонатуретан	26	0.425	0.8	22	0.490	0.6	0.23
Полисилоксануретан	18	0.122	1.6	2	0.082	2.5	0.478
Смесь 1:1	19	0.275	0.8	4	0.288	0.7	-
Параметр B_{AB}		-0.0154				-0.0083	
Параметр χ_{AB}		-				0.0016	

Определение коэффициентов седиментации S_c проводили на ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) с использованием оптики Филпота–Свенсона при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Величину S_c определяли из опытов по скоростной седиментации при вращении ротора 50000 об/мин [8]

$$S_c = \frac{dr/dt}{rw^2},$$

где r – расстояние от оси вращения ротора до максимума градиентной кривой, см; t – время, с; w – угловая скорость вращения ротора, радиан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Один из основных факторов, влияющих на структурирование раствора – степень несовместимости компонентов сополимера. Основными методами оценки несовместимости полимеров являются термодинамические методы: построение фазовых диаграмм, оценка свободной энергии смешения и связанного с ней параметра взаимодействия χ_{AB} [9–11]. В растворах полиблочных сополимеров в селективном растворителе микрорасслоение может проявляться только при условии высокой несовместимости блоков. Критическим условиям расслаивания системы соответствует значение $\chi_{AB} = 0$. В табл. 2 и 3 приведены значения A_2 и $[\eta]$ для гомополимеров и сополимера, а также величина параметра χ_{AB} , рассчитанная по уравнению

$$\chi_{\text{соп}} = W_A \chi_A + W_B \chi_B - W_A W_B \chi_{AB} \quad (1)$$

Величина параметра χ_{AB} свидетельствует о том, что компоненты сополимера существенно несовместимы.

В уравнении (1) термодинамические параметры взаимодействия χ_A , χ_B и $\chi_{\text{соп}}$ полимер–растворитель рассчитаны из осмотического второго вириального коэффициента для растворов гомополимеров и сополимера

$$A_2 = \frac{\bar{V}}{V_1} (0.5 - \chi),$$

где \bar{V} – удельный парциальный объем, V_1 – мольный объем растворителя.

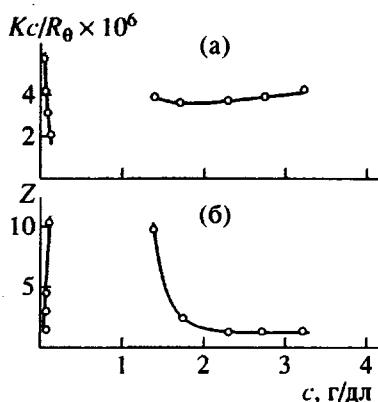


Рис. 1. Зависимость интенсивности (а) и асимметрии (б) рассеяния света от концентрации раствора в бензole.

Для гомополимеров близкие к 0.5 значения χ соответствуют θ -растворителю, при $\chi < 0.5$ растворитель термодинамически хороший, при $\chi > 0.5$ растворения не происходит.

Иногда отдают предпочтение вискозиметрическому критерию несовместимости – параметру Кригбаума–Уолла вследствие его простоты [12]. В этом случае критерием оценки взаимодействия макромолекул в разбавленном растворе служит величина $\Delta B_{AB} = B_{AB} - B_{AB}^0$, где B_{AB} – параметр взаимодействия макромолекул компонентов. Экспериментально параметр B_{AB} определяется по данным измерения характеристической вязкости и константы Хаггинса гомополимеров и их смесей.

$$B_{cm} = W_A^2 B_{AA} + W_B^2 B_{BB} + 2W_A W_B B_{AB}$$

$$B_{ii} = [\eta]^2 k_X$$

($B_{AB}^0 = (B_{AA} B_{BB})^{1/2}$ – параметр в отсутствие взаимодействий макромолекул компонентов).

Отрицательные значения B_{AB} (табл. 2) свидетельствуют о несовместимости блоков сополимера – поликарбонатуретана и полисилоксануретана. Этот эмпирический параметр коррелирует с

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики сополимера в различных растворителях

Растворитель	$[\eta]$	$M_w \times 10^{-4}$	$A_2 \times 10^4$	Z
ТГФ	0.465	4.0	22.0	1.1
Хлороформ	0.400	4.6	3.0	1.2
Диоксан	0.470	20.0	16.5	3.6
Бензол	0.285	200.0*	~0	~1

* В области концентраций 1.4–3.2 г/дл.

величиной χ_{AB} и также может служить критерием несовместимости.

Таким образом, на основании измерений A_2 и $[\eta]$ растворов гомополимеров и сополимера можно сделать вывод о том, что в нашем случае компоненты исследуемого сополимера существенно несовместимы.

При рассмотрении данных табл. 2 становится ясно, что термодинамическое качество ТГФ для различных блоков примерно одинаково, т.е. ТГФ является хорошим растворителем сополимера. Для полисилоксануретана в диоксане A_2 значительно меньше ($A_2 = 2 \times 10^{-4}$), чем для поликарбонатуретана ($A_2 = 22 \times 10^{-4}$), но для того и другого компонента A_2 величина положительная. Следовательно, диоксан хотя и общий растворитель компонентов сополимера, но неравноценный.

Общими растворителями исследуемого сополимера являются ТГФ и диоксан, но диоксан по своему термодинамическому качеству близок к селективному растворителю, и мы условно назвали его полуселективным (табл. 3). Бензол является селективным растворителем исследуемого сополимера. В нем карбонатсодержащие блоки образуют ядро, окруженное оболочкой растворимых в бензole силоксановых блоков.

Анализ изменения интенсивности рассеянного света в широкой области концентраций (от 0.02 до 3.2 г/дл) позволил выявить две существенно различные области: область метастабильного и область стабильного микрофазового расслоения в растворе (рис. 1). В первой области (концентрация 0.1–1.4 г/дл) наблюдается сильное увеличение мутности раствора и резкий рост асимметрии рассеяния, что служит указанием на присутствие в растворе крупных частиц. При повышении концентрации более 1.4 г/дл асимметрия рассеяния становится близкой к единице и интенсивность рассеяния не зависит от концентрации, что характерно для мицеллярных растворов [1]. В этой области \bar{M}_w достигает 2×10^6 . Еще одним доказательством наличия в растворе мицелл – небольших плотных образований, состоящих из ядра нерастворимых блоков и оболочки растворимых блоков, – может служить величина удельного парциального объема. Так, при концентрации $c = 2.5$ г/дл $\bar{V} = 0.8262 \text{ см}^3/\text{г}$, а при $c = 0.5$ г/дл $\bar{V} = 0.8390 \text{ см}^3/\text{г}$.

Из данных по светорассеянию видно, что при возрастании концентрации раствора вначале возникает область метастабильного микрофазового разделения, а затем происходит микрофазовое разделение с формированием полимолекулярных мицелл, содержащих в среднем около 50 макромолекул сополимера. Аналогичную область “аномального мицеллообразования” наблюдали Tuzar [13, 14] и ряд других авторов [15–17] при изменении качества растворителя за счет повышения

температуры или состава среды, но не при изменении концентрации раствора.

Вопрос о более детальном строении ассоциатов до стабильного микрофазового расслоения можно разрешить с помощью седиментационного анализа [18]. На градиентной кривой, соответствующей концентрации 0.5 г/дл, видны два пика, которые смещаются с различной скоростью. Один из пиков имеет те же характеристики, что и мицеллы ($S_c = 22 \times 10^{-13}$ при концентрации 2.5 г/дл), другой пик ($S_c = 2.30 \times 10^{-13}$) относится к тем ассоциатам, которые ответственны за большую асимметрию рассеяния и высокую мутность раствора.

ММ сополимера, измеренная в диоксане, существенно выше, чем в других общих растворителях (ТГФ, хлороформ), но значительно меньше, чем в селективном. А поскольку в термодинамически плохом растворителе наиболее вероятны контакты полимер–полимер, преимущественное взаимодействие однородных блоков, в данном случае силоксануретановых, приводит к их ассоциации. Доказательством образования ассоциатов в растворе может служить величина \bar{M}_w , асимметрия рассеяния Z (отношение интенсивностей рассеянного света под углами 45° и 135°) и форма диаграммы Зимма. Параметр асимметрии в диоксане существенно больше ($Z = 3.6$), чем в ТГФ ($Z = 1.1$), что свидетельствует об относительно больших геометрических размерах ассоциатов. Кроме того, на диаграмме Зимма видно искривление индикаторы рассеяния в области малых углов (рис. 2). Такого рода искривления характерны для полидисперсных полимеров, полидисперсность которых обусловлена наличием в образце очень крупных частиц. Следовательно, в диоксане макромолекулы сополимера образуют ассоциаты.

Судя по значениям A_2 , ассоциаты реализуются за счет контактов между силоксануретановыми блоками. В связи с этим нас заинтересовали природа контактов между макромолекулами сополимера в растворе. Учитывая, что в ТГФ и в диоксане есть возможность появления водородных связей с уретановыми группами сополимера и полагая, что в диоксане водородные связи могут образовываться по двум атомам кислорода, мы предположили, что в этом растворителе возможно возникновение и межмолекулярных связей, в которых диоксан играет роль "мостика" между макромолекулами. Тогда становится объяснимым значительное увеличение ММ.

Подтверждение этому было получено при измерении ММ в диоксане с добавлением 0.1% пиридина, который более активно участвует в образовании водородных связей, чем диоксан. ММ уменьшилась до величины, наблюдавшейся в хорошем растворителе (табл. 4) и существенно уменьшилась кривизна индикаторы рассеяния, свидетельствующая о снижении полидисперсности.

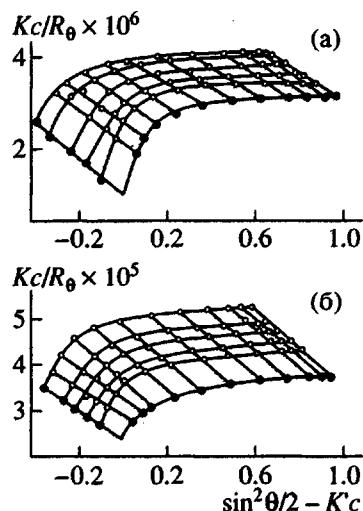


Рис. 2. Диаграммы Зимма. Растворитель – диоксан (а) и диоксан + 0.1% пиридина (б).

ти. Второй вириальный коэффициент несколько увеличился, т.е. в целом добавка пиридина заметно улучшила термодинамическое качество растворителя. С другой стороны, увеличение ММ в диоксане можно объяснить меньшей основностью этого растворителя по сравнению с ТГФ [19]. ТГФ в большей степени способен к образованию водородных связей, чем диоксан, и, следовательно, он активнее разрывает межмолекулярные водородные связи сополимера, в результате чего ММ сополимера, измеренная в диоксане, выше, чем в ТГФ.

Таким образом, структура разбавленных растворов полиблочного сополимера в трех типах растворителей весьма различна и определяется термодинамическими параметрами взаимодействия компонентов сополимера как между собой, так и каждого компонента с растворителем. Учитывая, что ассоциация обусловлена количественными различиями в термодинамических параметрах взаимодействия компонентов с общими растворителями, можно было предположить, что ассоциаты лабильны и их формирование связано с предысторией приготовления раствора. Одним из факторов, влияющих на термодинамику рас-

Таблица 4. Результаты измерения молекулярных характеристик сополимера в диоксане

Условия измерения	\bar{M}_w	$A_2 \times 10^4$	Z
Исходный раствор	200000	16.5	3.6
Раствор в присутствии 0.1% пиридина	45000	20.0	1.1–1.2
Исходный раствор после прогревания (45°C, 3 ч)	71000	7.6	1.8

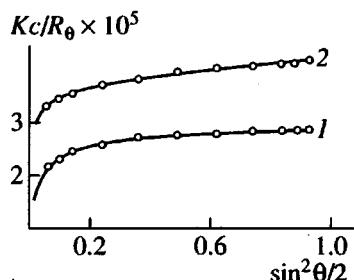


Рис. 3. Индикаторы рассеяния света в диоксане до (1) и после прогревания (45°C, 3 ч) (2).

твora, является температура. Поэтому раствор в диоксане был прогрет до 45°C и медленно охлажден. Измеренная после такой процедуры ММ со-полимера снизилась в 3 раза; средние геометрические размеры, судя по величине Z при этом также уменьшились. Подисперсность осталась, видимо, большой, что следует из индикаторы рассеяния. Эти данные подтвердили предположение, что ассоциаты проявляют способность "чувствовать" предысторию их образования (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuzar Z., Kratochvil P. // Adv. Colloid Interface Sci. 1976. V. 6. P. 201.
2. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. 1977. Т. 66. № 10. С. 1871.
3. Kotaka T., Tanaka T., Inagaki H. // Polym. J. 1972. V. 3. № 1. P. 327.
4. Price C., Woods D. // Polymer. 1974. V. 15. № 2. P. 389.
5. Tuzer Z., Petrus V., Kratochvil P. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 11. S. 3181.
6. Prochazka K., Glockner G., Hoff M., Tuzer Z. // Makromol. Chem. 1984. B. 185. № 5. S. 1187.
7. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
8. Fujita H. Foundation of Ultracentrifugal Analysis. New York: Acad. Press, 1975. P. 325.
9. Бамтерд Г., Трегер Д.У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
10. Hugelin C., Dondos A. // Makromol. Chem. 1969. B. 126. S. 206.
11. Scott R.L. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 279.
12. Krigbaum W.R., Wall F.T. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 4. P. 505.
13. Sikora A., Tuzar Z. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 9. S. 2049.
14. Lally T.P., Price C.A. // Polymer. 1974. V. 15. № 5. P. 325.
15. Mandema W., Emeis C.A., Zeldenrust H. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 9. S. 2163.
16. Selb J., Callot Y. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 5. S. 1491.
17. Mizumori M., Fukuda M., Tsunahima Y., Kurata M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 515.
18. Tuzar Z., Sikora A., Petrus V., Kratochvil P. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. № 9. S. 2743.
19. Райхарт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.

The Structure of Solutions of Siloxane-Carbonate-Urethane Copolymer

L. V. Dubrovina, S.-S. A. Pavlova, T. P. Bragina,
L. I. Makarova, L. V. Filimonova, and A. A. Zhdanov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The structure of dilute solutions of a siloxane–carbonate–urethane copolymer multiblock with incompatible blocks was studied in three media of fundamentally dissimilar quality, namely, good, selective, and intermediate semiselective solvents. A region of the metastable microphase separation was discovered and studied in the selective solvent (benzene). Intermolecular association in the semiselective solvent (dioxane) was studied, and the lability of associates was estimated.