

02

Исследование гидрофильности полиуретановой пленки методами фотоупругости и релаксометрии ЯМР

© Н.Я. Синявский, И.П. Корнева[†]

Калининградский государственный технический университет,
236022 Калининград, Россия

[†] e-mail: zxc127@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.01.2019 г.

В окончательной редакции 07.08.2019 г.

Принята к публикации 12.08.2019 г.

Для исследования гидрофильности полиуретана использован метод оптической поляриметрии. Показано, что при набухании эластомеров возрастает начальная оптическая анизотропия, но уменьшается коэффициент фотоупругости. Исследовано изменение оптической анизотропии при деформации полиуретана в условиях длительного действия постоянной силы. Метод релаксометрии ЯМР с инверсией интегрального преобразования применен для изучения влияния набухания полиуретана на динамику макромолекул эластомера.

Ключевые слова: гидрофильность, полиуретан, поляриметрия, релаксометрия, ЯМР.

DOI: 10.21883/OS.2019.12.48685.27-19

Введение

Влияние воды на структуру полимерного покрытия является важным фактором, приводящим к его деградации. Полиуретаны (PUR) являются важным классом промышленных материалов и широко применяются в качестве покрытий, тканей, связующих смол и высокоэффективных эластомеров. Большой проблемой для этих материалов является то, что они разрушаются в условиях внешней среды. Вода является одной из самых важных причин деструкции, и взаимодействия полимерных покрытий с водой изучались многими авторами. Большая часть опубликованных работ посвящена исследованию микроструктуры линейных систем термопластических полиуретанов.

Микроструктура полимерного покрытия играет важную роль в его поведении в воде. Работа [1] направлена на исследование корреляции молекулярной подвижности и взаимодействия воды с микроструктурами сильно сшитой системы PUR. Для мониторинга поглощения воды PUR-покрытием при различных температурах в вышеуказанной работе использовался метод ЯМР-изображений. Результаты T_2 -релаксометрии показали, что содержание воды в PUR-покрытии уменьшается при понижении температуры от 85° до комнатной в два этапа. Исследования методом ЯМР-изображений показали, что при высоком содержании воды она слабо связана с полимерной матрицей. Как установили исследования полимерной многослойной системы [1], дисперсность полимерного покрытия играет важную роль в сорбции воды.

В работе [2] описывается получение биосовместимых полиуретанов для биомедицинских применений. Полученные не модифицированный и модифицированный с помощью соли глицерина фосфата кальция (GPCa) полиуретаны были изучены различными методами. Ис-

следования гидрофильности, механических свойств, биосовместимости показали, что полученный модифицированный полиуретан может быть использован для изготовления скаффолдов.

Структура линейных сегментированных PUR-эластомеров (термопластических полиуретанов) интенсивно изучалась с прошлого века. Было установлено, что они состоят из „твердых“ сегментов полиуретана и „мягких“ сегментов полиэфира. Твердые домены играют роль физических сшивок, так как в термопластических PUR (TPU) эластомеры обычно связаны водородной связью между жесткими сегментами. Сшивание посредством химических связей улучшает механические и тепловые свойства материала, так как ковалентные сшивки могут препятствовать разрывам и реорганизации доменов. Для исследования поглощения воды покрытиями и полимерными пленками используют различные экспериментальные методы: гравиметрию, спектроскопию электрохимического импеданса, инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье, флуоресцентную спектроскопию. Информацию о молекулярной динамике дает ЯМР-релаксометрия с инверсией интегрального преобразования. Это очень эффективная техника, которая может быть использована для обнаружения молекулярной подвижности в полимерных покрытиях и пленках. В работе [3] для характеристики подвижности разных участков макромолекул алифатических полиуретанов и плотности сшивок полимерных цепей использованы распределения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации ЯМР. Метод релаксометрии ЯМР с инверсией интегрального преобразования в этой работе применен для изучения влияния poly(ethylene glycol) (PEG) и glycerol phosphate calcium (GPCa) на динамику полимеров.

Настоящее исследование направлено на выяснение влияния деформации растяжения и поглощенной воды

на изменения в структуре, оптических свойствах и подвижности макромолекул полимера. Оптическая анизотропия полимерных пленок в зависимости от поглощенной воды и относительной деформации растяжения эластомеров будет интерпретироваться в сочетании с молекулярной подвижностью полимерной сети, исследованной с использованием T_2 -анализа данных ЯМР.

Эксперимент и обсуждение

Для поляризметрических измерений нами использовался полярископ-поляриметр ПКС-250м [4]. Измерения выполнены при нормальном падении луча на пленку. В качестве образцов для исследования была выбрана антигравийная защитная полиуретановая пленка Ultra Vision PPF (производитель UltraVision, США). Это термопластичный полиуретан (TPU), толщина пленки $200\ \mu\text{m}$. Кроме того, исследовались латекс (Latex — натуральный каучук) толщиной $80\ \mu\text{m}$ и пленка полиэтилена (HDPE) толщиной $30\ \mu\text{m}$. Толщина пленок измерялась микрометром. Для изменения толщины несколько пленок накладывались друг на друга, соблюдая одно и то же направление вытяжки при изготовлении.

Поляризационно-оптический метод исследования анизотропии основан на использовании свойств поляризованного света и достаточно широко применяется в измерительной технике [5–7]. Имеющаяся в исследуемом образце анизотропия характеризуется разностью хода обыкновенного и необыкновенного лучей $\Delta\Gamma$:

$$\Delta\Gamma = d(n_e - n_o), \quad (1)$$

откуда можно определить параметр анизотропии $n_e - n_o$, зная разность хода $\Delta\Gamma$ и толщину исследуемого образца d . Особенностью метода поляриметрии с компенсатором Сенармона является периодичность диаграммы цветов Michel-Levy для интерференции [8], что необходимо учитывать.

Релаксационные эксперименты ЯМР на протонах на частоте $13.65\ \text{MHz}$ выполнены в слабом магнитном поле с использованием спектрометра Testmag Apollo с программным обеспечением TNMR. Для измерений времен релаксации T_1 использовалась импульсная программа „инверсия-восстановление“. Для измерения времен спин-спиновой релаксации T_2 использована последовательность CPMG. Для инверсии интегрального преобразования применялась программа RILT [9], работающая в среде MatLab.

Наиболее распространенным способом получения анизотропных полимеров является их вытяжка в механическом поле. В пластиках и волокнах ориентация, осуществляемая в процессе вязкого течения при повышенных температурах, может быть закреплена охлаждением до нормальной температуры благодаря их переходу в застеклованное или закристаллизованное состояние. Анизотропия может повышать сопротивление разрушению эластомеров по сравнению с сопротивлением

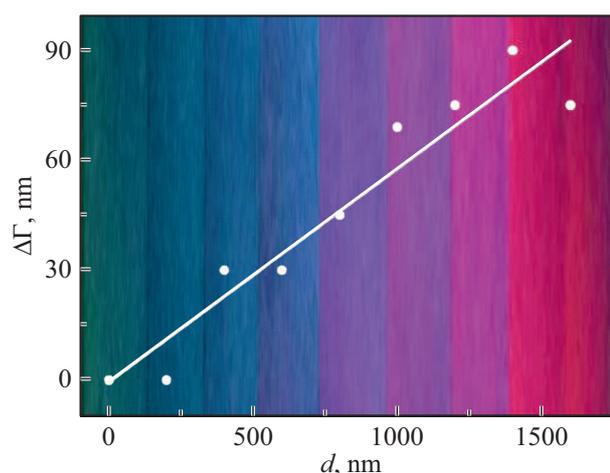


Рис. 1. Зависимость оптической разности хода от толщины пленки полиуретана.

изотропного материала, хотя при ориентации полимера в механическом поле, например, также имеют место и процессы деструкции.

Молекулярная ориентация представляет собой общее явление перестройки структуры, характерное для всех полимеров. В эластомерах за этим процессом, приводящим к анизотропии, можно проследить по изменению различных свойств, в том числе интенсивности двойного лучепреломления. Ориентация сказывается на молекулярной подвижности эластомеров, если она вызывает процесс кристаллизации. Для эластомеров упругое поведение сетки полимера в изотропной фазе определяется конформационными свойствами цепей.

Изменение цвета пленок PUR в рабочем поле поляриметра и оптической разности хода от толщины пленок иллюстрирует рис. 1. Анизотропия пленки полиуретана, определенная из приведенной зависимости, составляет $n_e - n_o = (0.058 \pm 0.007) \cdot 10^{-3}$. Эта анизотропия вызвана деформацией растяжения при изготовлении пленки.

Макромолекулы эластомеров образуют пространственную сетку, что обуславливает их упругие свойства. При растяжении пленка эластомера становится подобной одноосному кристаллу с оптической осью, параллельной направлению приложения силы. Оптическая анизотропия, появляющаяся под влиянием упругой механической деформации, равна $n_e - n_o = k\sigma$, где $\sigma = dF/dS$ — напряжение, растягивающее пленку. Здесь k — коэффициент фотоупругости, или постоянная Брюстера.

Методы исследования оптических свойств полимеров, как и спектроскопические методы, получили широкое распространение [10] и описаны в литературе. Оптический коэффициент деформации $(n_e - n_o)\delta = kE$ (где δ — относительное удлинение, k — постоянная Брюстера, E — модуль упругости) хорошо описывает фотоупругие свойства полиуретана, поскольку двойное лучепреломление и деформация отражают один и тот же физический механизм ориентации гибких макромолекул.

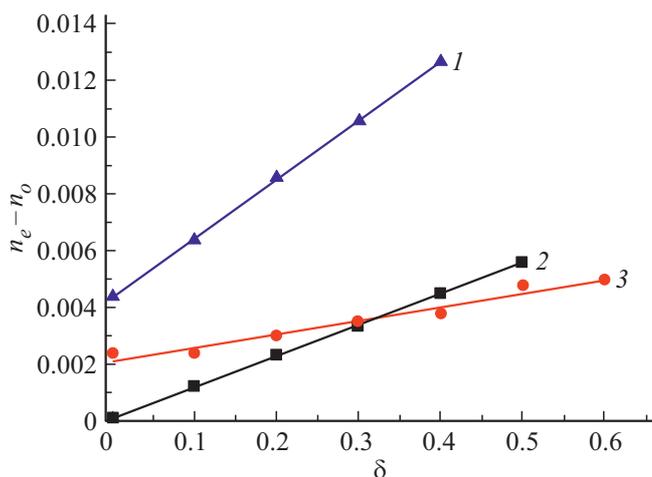


Рис. 2. Зависимость оптической анизотропии пленок полиэтилена HDPE (1), полиуретана (2) и латекса (3) от относительного удлинения при растяжении.

Параметры зависимости (1) для исследуемых полимеров

Параметры	PUR	PUR+2.5%H ₂ O	Latex	HDPE
$a, 10^{-3}$	0.16 ± 0.01	0.6 ± 0.1	2.1 ± 0.2	4.4 ± 0.1
$b, 10^{-3}$	10.9 ± 0.1	5.9 ± 0.4	4.8 ± 0.4	20.8 ± 0.2

Фотоупругость полимеров зависит от их фазового и физического состояния. Нами было исследовано изменение оптической анизотропии при растяжении полимерных пленок после воздействия на них воды, этанола и льняного масла. Из результатов исследования следует, что при набухании эластомеров возрастает начальная оптическая анизотропия, но уменьшается коэффициент фотоупругости. Зависимости анизотропии пленок полиэтилена HDPE, полиуретана и латекса от относительного удлинения при растяжении приведены на рис. 2. В экспериментах с растяжением длина не деформированных пленок была равна 50 mm. Максимальная величина деформации бралась заведомо в пределах упругости материала.

На рис. 3 показаны зависимости оптической анизотропии пленок сухого полиуретана, полиуретана с 2.5% воды, полиуретана, выдержанного в этаноле и льняном масле, от относительного удлинения при растяжении. Эти графики иллюстрируют влияние набухания эластомера на параметры фотоупругости. Как видно из рис. 2 и 3, зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями:

$$n_e - n_o = a + b\delta, \quad (1)$$

параметры которых для разных полимеров приведены в таблице.

Прозрачная пленка PUR после выдержки в воде при температуре 85–90° в течение 20–30 min становится матовой из-за впитанной воды (рис. 4, а). После

высыхания пленка снова становится прозрачной, но с неровностями на поверхности (рис. 4, б).

Микроструктура пленки полиуретана играет важную роль, определяя поведение пленки в воде. Эластомеры, помещенные в жидкость, в силу своего сетчатого строения набухают. При температурах ниже 65°C полиуретан слабо поглощает воду, однако при более высоких температурах полимерная матрица значительно набухает из-за присутствия молекул воды. Эффективность действия воды как пластификатора зависит от совместимости с полимером. Эта совместимость падает с понижением температуры. Содержание воды в полиуретане уменьшается при понижении температуры от 95°C до комнатной.

В полиуретане имеет место разделение на твердые и мягкие домены. При комнатной температуре молекулярная подвижность обоих доменов низка из-за сильных межмолекулярных водородных связей, и поэтому поглощение воды PUR-пленкой является незначительным. По мере повышения температуры полимерная сеть начинает взаимодействовать с молекулами воды, что приводит к увеличению поглощения воды.

Исследования деформации эластомеров в условиях длительного действия постоянной силы проведены в работе [11]. Известно, что деформация линейных эластомеров в общем случае складывается из двух частей — высокоэластической и вязкого течения. В процессе растяжения образца под действием постоянной силы вязкое течение и высокоэластическая деформация развиваются одновременно. При учете одновременно протекающих процессов вязкого течения и высокоэластической деформации становятся понятными трудности, возникающие при поиске количественных закономерностей, описывающих течение эластомеров. При комнатной температуре вязкость полиуретана очень велика, текучесть выражена очень слабо, но не утрачивается подвижность отдельных сегментов и все высокоэластические свойства эластомера сохраняются. Небольшое снижение напряжения приво-

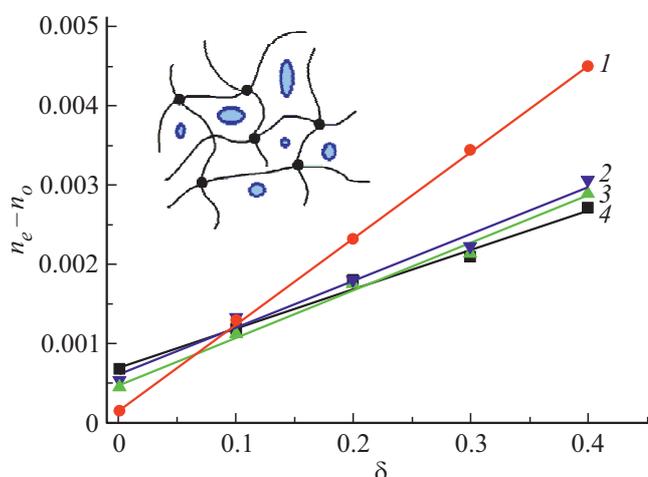


Рис. 3. Зависимость оптической анизотропии пленок сухого полиуретана (1), полиуретана с 2.5% воды (2), полиуретана, выдержанного в этаноле (3) и льняном масле (4) от относительного удлинения при растяжении.

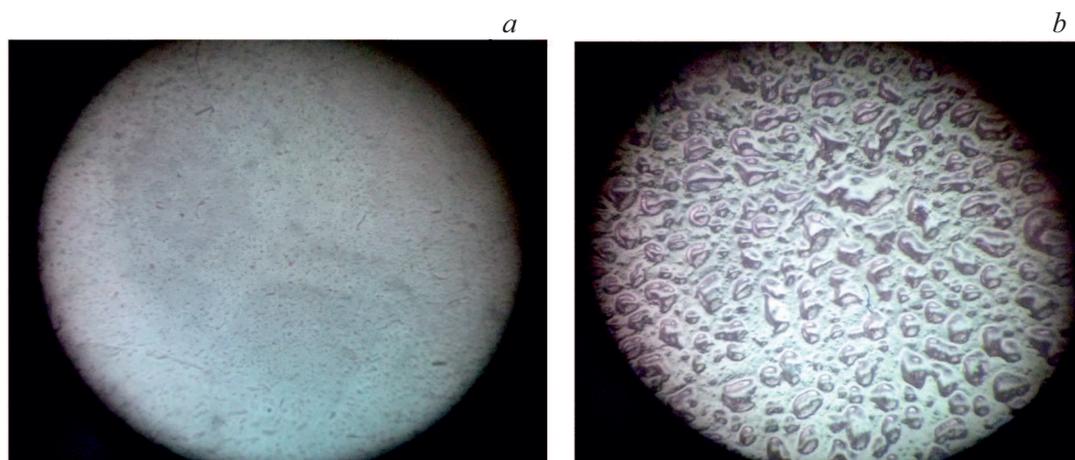


Рис. 4. Вид в микроскопе с 25-кратным увеличением пленок PUR: пропитанной водой 2.5% (а) и после высыхания (b).

дит к резкому возрастанию периода времени, за который проявится заметная полная деформация. Остаточная деформация гораздо больше, когда она развивается в течение длительного времени.

На рис. 5 показано изменение оптической анизотропии полиуретана при длительном воздействии постоянной растягивающей силы. Относительная величина постоянной деформации растяжения составляла $\delta = 0.5$. Для сухой пленки PUR зависимость очень хорошо аппроксимируется сигмоидальной функцией Больцмана:

$$n_e - n_o = 0.00174 + \frac{0.00052}{(1 + \exp[(t - 25.74)/6.68])}. \quad (2)$$

Для пленки, пропитанной водой (2.5%), уменьшение анизотропии описывается функцией экспоненциального спада:

$$n_e - n_o = 0.00101 + 0.00024 \exp(-t/5.18). \quad (3)$$

В обоих случаях время t в минутах.

Как видно из рис. 5, в пропитанном водой PUR вязкое течение проявляется намного сильнее, чем в пленке сухого PUR. Вода выполняет роль своего рода смазки между слоями движущихся макромолекул. Увеличение вклада вязкого течения при деформации пропитанных жидкостью PUR объясняет и слабую зависимость оптической анизотропии этих пленок от деформации растяжения (рис. 3).

Чтобы получить информацию о молекулярной подвижности полимерной сети и взаимодействии между полимером и молекулами воды, в работе изучались распределения времен релаксации ЯМР-протонов. При высокой плотности поперечных связей полимерная система имеет наименьшую плотность свободной подвижности. Интегральная интенсивность пиков в спектрах T_2 дает информацию о мольном проценте протонов в соответствующих кластерах макромолекул, что позволяет количественное определение размеров доменов методом ЯМР.

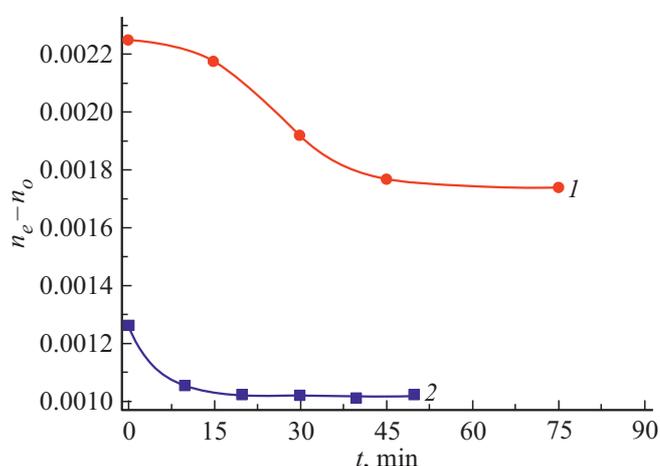


Рис. 5. Изменение анизотропии деформированных пленок полиуретана с течением времени: сухого (1), пропитанного водой 2.5% (2).

Распределение времен релаксации T_1 и T_2 PUR сухого и пропитанного водой 2.5% полиуретана показаны на рис. 6. Здесь $f_1(T_1)$ — функция распределения времен спин-решеточной релаксации, а $f_2(T_2)$ — функция распределения времен спин-спиновой релаксации.

Для сухой пленки PUR время релаксации T_2 очень короткое, что свидетельствует о низкой подвижности фрагментов макромолекул между густо расположенными шивками. Для пропитанной водой пленки пики от протонов полиуретановых цепочек вообще не регистрируются из-за слабой интенсивности сигналов. Пики в длинновременной области принадлежат микрокаплям воды. Этим пикам по два на распределениях T_1 и T_2 , так как они принадлежат молекулам внутри капель воды и на поверхности капель. Молекулы на поверхности капель менее подвижны, так как они взаимодействуют с цепочками PUR. Форма распределения времен релакса-

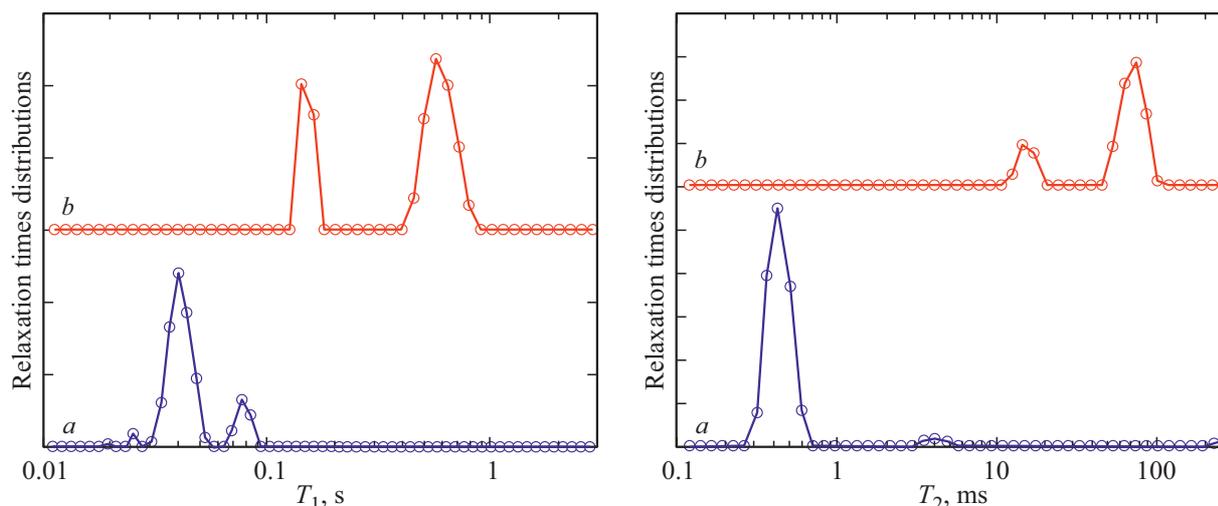


Рис. 6. Распределения времен релаксации T_1 и T_2 ЯМР протонов в пленке сухого PUR (a) и пропитанного водой 2.5% (b).

ции протонов воды обусловлена распределением капель воды по размерам.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе исследование оптической анизотропии пленок PUR в зависимости от деформации растяжения показало увеличение вклада вязкого течения при деформации пропитанных жидкостью пленок. Установлено, что температура оказывает значительное влияние на эффект набухания PUR молекулами воды. С ростом температуры полимерная сеть становится более гидрофильной.

Исследование с помощью инверсии интегрального преобразования распределения времен релаксации T_1 и T_2 обеспечивает возможность различать разные компоненты во времени и исследовать молекулярную подвижность каждой компоненты макромолекул эластомеров. Метод позволяет также выполнить оценку размеров капель поглощенной воды, используя распределение времен релаксации ЯМР-протонов.

Полученные в настоящей работе результаты могут представлять интерес для дальнейших исследований подобных веществ, моделирования процесса деструкции полимерных материалов и прогнозирования срока службы защитных покрытий и пленок. Важной технической задачей является получение пленок с улучшенными физико-механическими свойствами, устранение растрескивания полимерных покрытий на изделиях.

Финансирование работы

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 18-03-00089а) за частичную финансовую поддержку.

Благодарности

Благодарим И. Мершиева из Балтийского федерального университета им. И. Канта за измерения ЯМР-релаксации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zhu H., Huinink H.P., Adan O.C.G., Kopinga K. // *Macromolecules*. 2013. V. 46 (15). P. 6124.
- [2] Kucinska-Lipka J., Gubanska I., Korchynski O., Malysheva K., Kostrzewa M., Włodarczyk D., Karczewski J., Janik H. // *Polymers*. 2017. V. 9. P. 329.
- [3] Kucinska-Lipka J., Sinyavsky N., Mershiev I., Kupriyanova G., Haponiuk J. // *Applied Magnetic Resonance*. 2019. V. 50. P. 347.
- [4] Полярископ-поляриметр ПКС-250М. Руководство по эксплуатации. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://files.ru.prom.st/463065_re_pks_250m.pdf
- [5] Ward I.M. *Structure and Properties of Oriented Polymers*, Second edition, Boundary Row, London SE1 8HN, UK 1997.
- [6] Sinyavsky N., Korneva I. // *Journal of Polymers and the Environment*. 2017. V. 25. P. 1280.
- [7] Sinyavsky N., Korneva I. // *European Journal of Physics*. 2017. V. 38. 045301.
- [8] Sørensen B.E. // *European Journal of Mineralogy*. 2013. V. 25. P. 5.
- [9] Bogaychuk A., Sinyavsky N., Kupriyanova G. // *Appl. Magn. Res.* 2016. V. 47. P. 1409.
- [10] Бартнев Г.М., Зелнев Ю.В. *Физика и механика полимеров*. М.: Высшая школа. 1983. 392 с.
- [11] Аскадский А.А. *Деформация полимеров*. М.: Химия. 1973. 448 с.