ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 889–892

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.012

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНВЕРСИИ ФАЗ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СФЕР НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

© 2023 г. К. В. Отвагина[a], А. А. Маслов[b], Т. А. Шестоперова[a], С. А. Рябов[a], О. В. Казарина[b,*]

[a] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[b] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

******e-mail: olga_kazarina@list.ru*

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.
После доработки 23.12.2022 г.
Принята к публикации 07.01.2023 г.

Разработана методика формирования пористых сфер на основе полисульфона с применением метода инверсии фаз из системы смешанного растворителя (хлороформ, н-метилпирролидон) и смешанного осадителя (вода, этанол).

Ключевые слова: инверсия фаз, полисульфон, полимерные сферы, несмешивающиеся жидкости

DOI: 10.31857/S0044453723060237, **EDN:** KCTXDN

Инверсия фаз – это процесс расслоения, в котором полимерная фаза переходит из раствора в твердое состояние в контролируемых условиях [1], что позволяет получать пористые полимерные материалы различной формы, среди которых наиболее распространены полые волокна и полотна, активно применяемые в мембранных технологиях [2]. Хотя инверсия фаз включает в себя широкий спектр методик [3], чаще всего, процесс фазового разделения инициируется путем погружения полимерного раствора в осадитель [4]. Подбор системы растворитель/осадитель имеет особое значение поскольку во многом определяет конечную морфологию материала, и как следствие, его дальнейшее применение. В стандартном подходе растворитель и осадитель выбираются из пар смешивающихся жидкостей с целью быстрого массопереноса и замены растворителя на осадитель в коагулирующей полимерной матрице [5]. Авторами этого сообщения рассмотрена принципиальная возможность использования в качестве осадителя системы двух жидкостей, одна из которых смешивается с растворителем, а другая нет. Такой подход расширяет возможности метода по управлению архитектурой материала и позволяет получать полимерные сферы различной пористости. Аналогичные материалы, полученные другими методами, находят широкое применение в химии и химической технологии, а некоторые виды пористых полимерных сфер успешно коммерциализированны крупнейшими химическими производителями, например, адсорбенты AmberLite®, наполнитель для синтактических пен Dualite®, сенсибилизатор промышленных взрывчатых веществах Expancel®. Особый интерес вызывает возможность применения полимерных сфер в качестве сферических мембран и инертных носителей для катализаторов [6].

Целью публикуемого исследования является изучение возможности использования бинарных смесей растворителей и осадителей с различной индивидуальной взаимной смешиваемостью в процессе получения функциональных материалов методом инверсии фаз. Для этого, в качестве изучаемой, была выбрана система, состоящая из полисульфона – коммерчески доступного термопластичного полимера и распространенных растворителей: воды, хлороформа и *н*-метилпирролидона. Изучалось влияние состава осадительной системы и концентрации полимера в растворе на морфологию получаемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полисульфон (ПСФ), химически и термически стойкий полимер, легко поддающийся формованию методом инверсии фаз, был выбран в качестве сырья для получения пористых полимерных сфер. В работе использовался коммерческий полисульфон марки ПСК-1 (Институт пластмасс, Россия). Молекулярно-массовые характеристики – среднечисловая молекулярная масса (M_n), среднемассовая молекулярная масса (M_w), а также молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) полисульфона ПСК-1 были опреде-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полисульфона марки ПСК-1

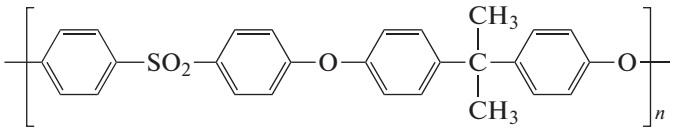
Структурная формула звена	M_n	M_w	M_w/M_n
	23452 ± 938	45332 ± 1813	1.93 ± 0.07

Таблица 2. Взаимная смешиваемость растворителей и осадителей при 25°C. Обозначения: “+” – смешивается, “–” – не смешивается, “–/+” – смешивается при определенном соотношении компонентов [7, 8]

Растворитель	Осадитель				
	Вода	Этанол	Водно-этанольная смесь (33 мас. % H_2O)	Водно-этанольная смесь (50 мас. % H_2O)	Водно-этанольная смесь (66 мас. % H_2O)
н-Метилпирролидон	+	+	+	+	+
Хлороформ	– 0.81 мас. % хлороформа*	+	– 9.35 мас. % хлороформа*	– 3.98 мас. % хлороформа*	– 0.84 мас. % хлороформа*

* Максимальная массовая доля хлороформа, при которой система остается гомогенной.

лены методом гель-проникающей хроматографии и представлены в табл. 1. Система растворитель/осадитель была подобрана таким образом, чтобы один из растворителей не смешивался с одним из осадителей. Информация о взаимной смешиваемости растворителей и осадителей, представлена в табл. 2. Перед использованием вода очищалась методом двойной дистилляции. Этанол (99.5%, Acros Organics), н-метилпирролидон (99.5%, Sigma-Aldrich), Хлороформ (99.9%, Химреактив) использовались без дополнительной очистки.

Полимерные сферы были получены методом инверсии фаз введением раствора ПСФ в смесь осадителей и эмульгатора с помощью фильеры с одним отверстием. В качестве эмульгатора использовался лаурилсульфат натрия в концентрации 2 мас. %. Таким образом, получение полимерных сфер происходило в псевдо-трехкомпонентных системах, где компонент 1 – полисульфон; компонент 2 – растворитель, состоящий из смеси *н*-метилпирролидон/хлороформ в соотношении 1/1 по массе; компонент 3 – осадитель, состоящий из смеси вода/этанол в соотношениях 1/3, 1/1, 2/3 по массе и эмульгатора (2 мас. %).

В изучаемой системе растворитель/осадитель, хлороформ не смешивается с водой, что позволяет получить временную эмульсию раствора полимера в осадителе с последующим отверждением границы капли в результате взаимной диффузии растворителя и осадителя и, как следствие, коагуляции полимера. Скорость формирования стенки полимерной сферы, а также ее пористость зависят от температуры коагуляционной ванны и концентрации несмешивающихся компонентов в системе растворитель–осадитель. Экспериментальные точки, иллюстрирующие подтверждение гипотезы о возможности формирования полимерных сфер, были получены с использованием термостатируемой установки с применением водного циркуляционного термостата (WiseCircu WCB-6, Южная Корея) при температуре 298.15 K

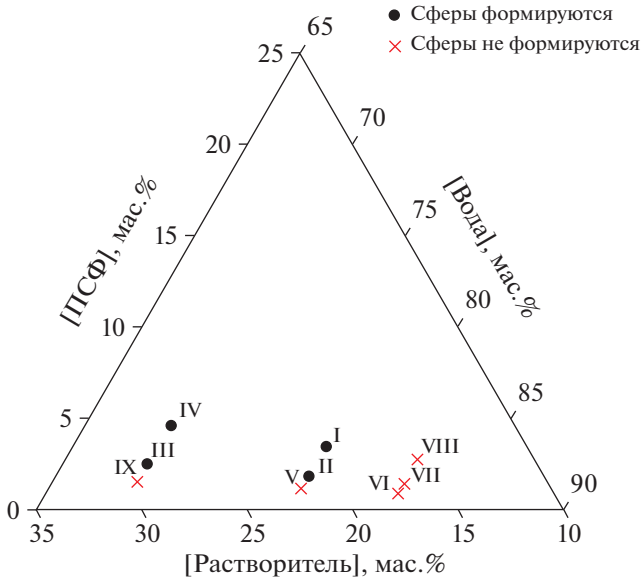


Рис. 1. Схема, отражающая состав псевдо-трехкомпонентной системы. Растворитель/ПСФ/Вода при получении полимерных сфер, T = 298.15 K.

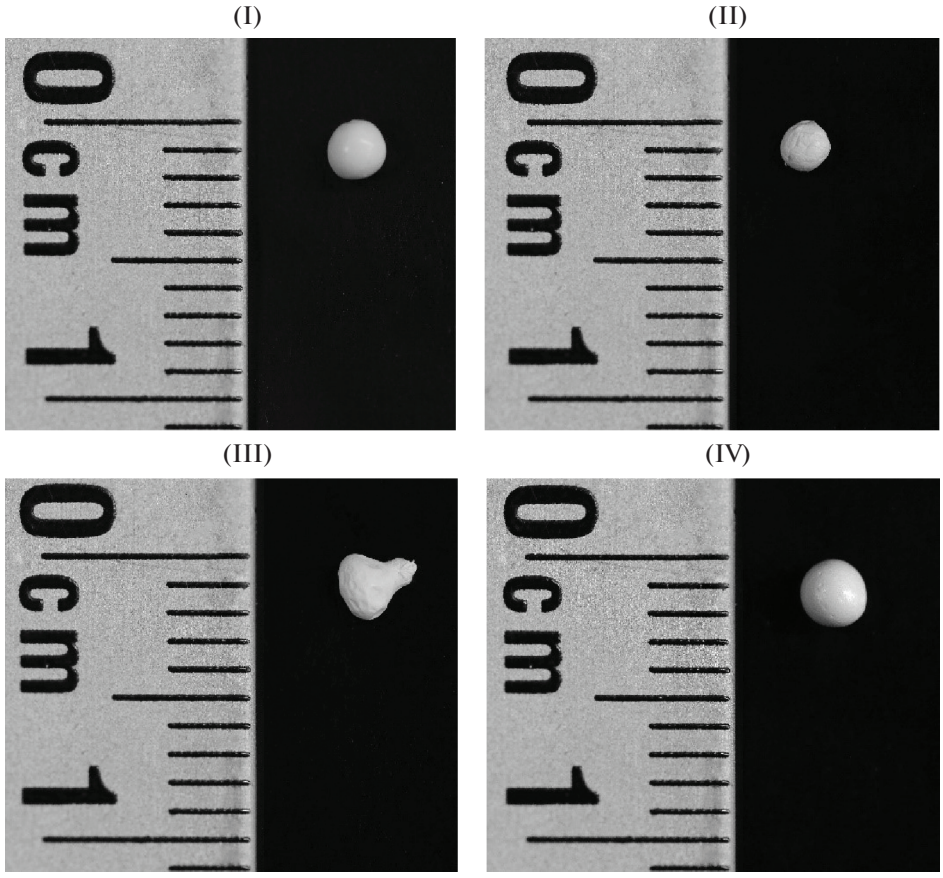


Рис. 2. Геометрия полимерных сфер, полученных из систем с различным содержанием ПСФ и соотношением компонентов осадительной смеси.

с погрешностью определения 0.1 K и давлении 99.5 кПа. В качестве изменяемых параметров системы были выбраны концентрация ПСФ в исходном полимерном растворе (5, 8, 15 мас. %) и воды в осадительной смеси (33, 50, 66 мас. %). Полученные экспериментальные точки нанесены на схематичную диаграмму, иллюстрирующую соотношение компонентов в псевдо-трехкомпонентной системе, представленную на рис. 1. Поскольку осадитель представляет собой смесь двух жидкостей – воды и этанола, соотношение которых изменяется, на схеме, представленной на рис. 1, указана концентрация только воды для наглядной иллюстрации влияния этого параметра на формирование полимерных сфер.

Формирование полимерных сфер в системе растворителей *н*-метилпирролидон/хлороформ и осадителей вода/этанол не происходит при концентрациях ПСФ в исходном растворе менее 8 мас. % (точки V, VI, IX). Кроме того, при повышении содержания воды в осадительной смеси (точки VI, VII, VIII) происходит агломерация эмульгированных капель в результате медленного образования границы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия и морфология полученных полимерных сфер представлены на рис. 2 и 3. При концентрации ПСФ в исходном растворе 8 мас. % (точки II, III), формируются рыхлые объекты неправильной геометрии (рис. 2). Полимерные сферы размером от 2 до 2.5 мм были получены при концентрации ПСФ в исходном растворе 15 мас. % (точки I, IV). Образцы I и IV являются пористыми полимерными сферами, но различаются внутренней морфологией вследствие различного содержания воды в осадительной смеси (рис. 3).

Образец IV, полученный введением раствора полимера в осадительную ванну, содержащую 33 мас. % воды, обладает более плотной и гладкой границей по сравнению с образцом I. Оба образца обладают развитой внутренней поверхностью. Пористость полимерных сфер выше у границы, а внутренняя камера характеризуется рыхлой структурой. В литературе [9] известны примеры получения полимерных микросфер методом инверсии фаз, однако, использование системы несмешивающихся жидкостей предложено впер-

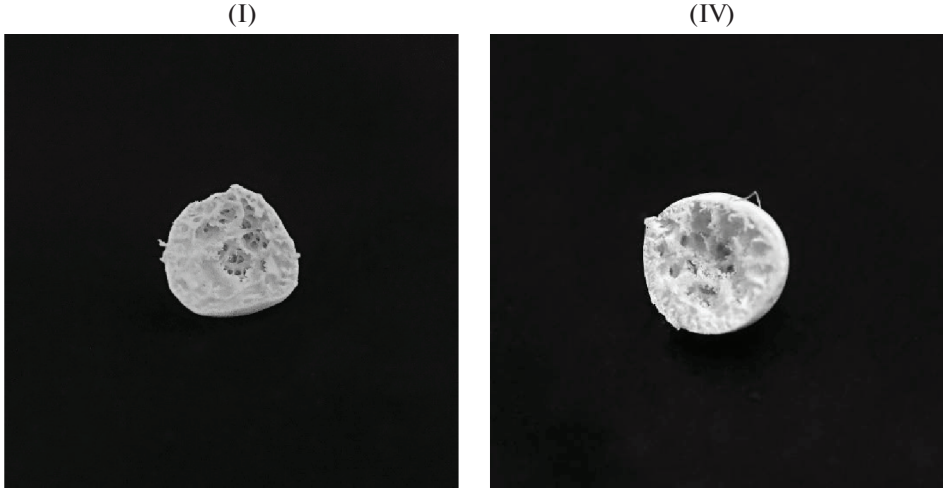


Рис. 3. Морфология полимерных сфер, полученных из систем с различным содержанием ПСФ и соотношением компонентов осадительной смеси.

вые. Основным недостатком методик, описанных в литературе, которые используют системы смешивающихся жидкостей, является нарушение сферической формы получаемых объектов за счет формирования на сфере “хвостика” – следа от введения раствора полимера в осадитель через фильеру. Предложенная методика при оптимизированных под конкретную систему условиях позволяет исключить этот негативный эффект и получать объекты правильной сферической формы.

Таким образом, был найден новый подход к получению пористых полимерных сфер с применением растворителей и осадителей с различной смешиваемостью. Однако, для более глубокого понимая физико-химических закономерностей, сопровождающих процесс формирования полимерных сфер, необходимо проведение дополнительных экспериментов, включающих построение фазовых диаграмм трехкомпонентных и псевдо-трехкомпонентных систем методом определения точки помутнения, а также изучение влияния температуры осадительной ванны на морфологию полимерных сфер на основе ПСФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Лаборатория ионных материалов, проект № FSSM-2021-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strathmann H., Kock K.* // Desalination. 1977. V. 21. P. 241.
2. *Vorotyntsev I.V., Drozdov P.N., Karyakin N.V.* // Inorganic Materials. 2006. 2006. V. 42. P. 231.
3. *Atlaskina M.E., Kazarina O.V., Mochalova A.E., Vorotyntsev I.V.* // Membranes and Membrane Technologies 2021. 2021. V. 3. P. 36.
4. *Burts K.S., Plisko T.V., Sjölin M. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 359.
5. *Blanco J.F., Sublet J., Nguyen Q.T., Schaetzel P.* // J. Memb. Sci. 2006. V. 283. P. 27.
6. *Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Makarov D.A. et al.*// Appl. Catal. B. 2018. V. 224. P. 621.
7. *Yalkowsky S.H., Samuel H.* // Solubility and Solubilization in Aqueous Media. American Chemical Society. 1999.
8. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* // Спр. по растворимости. Т. 2. Тройные, многокомпонентные системы. Кн. 1. М.-Л.: Наука, 1966.
9. *Duraikkannu S.L., Castro-Muñoz R., Figoli A.* // Colloids and Interface Science Communications. 2021. V. 40.