

УДК 678.01.53

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ,
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ**

C. П. Папков

Для оценки поведения и свойств полимерных материалов и изделий из них большое значение имеет учет не только статистических надмолекулярных образований, аналогичных, например, ассоциатам и флюктуационным «роям» в низкомолекулярных системах, но и тех неравновесных надмолекулярных образований, которые возникают в реальных полимерах в ходе фазовых и агрегатных превращений из-за малой кинетической подвижности макромолекул и способности полимеров к фиксации структуры вследствие явлений стеклования.

В настоящее время достаточно подробно изучены надмолекулярные структуры в кристаллизующихся полимерах. В частности, исследовано влияние примесных зародышей на кристаллизацию полимеров, что позволило создать очень мощное средство для направленного изменения надмолекулярных структур и соответственно для выяснения корреляций между структурой и свойствами полимеров. Успешно развиваются работы по деформационной микромеханике надмолекулярных образований, что дает возможность отделить, например, первичные — более устойчивые — надмолекулярные образования от вторичных, разрушающихся при наложении силовых полей относительно невысокой интенсивности.

Менее подробно исследовались аморфные полимеры, хотя и здесь можно сослаться на интересные идеи, возникающие в связи с экспериментами Козлова [1] и сотр. по пластифицирующему действию малых добавок веществ, не совмещающихся с полимером, что может быть косвенно истолковано как доказательство наличия достаточно крупных надмолекулярных образований.

В значительно меньшей степени изучены надмолекулярные образования в концентрированных растворах полимеров и в полимерах, выделенных из этих растворов. Нет необходимости специально указывать на огромное практическое значение подобных систем. Достаточно сослаться на такие важные отрасли полимерной технологии как производство искусственных волокон, иленок, лаковых покрытий, бездымяных порохов и т. д., где полимеры проходят стадию растворения и стадию выделения из растворов и где большие скорости проведения технологических процессов приводят к образованию неравновесных надмолекулярных структур, в существенной степени определяющих свойства этих полимерных продуктов.

Цель настоящей статьи, посвященной структурным особенностям полимеров, выделенных из концентрированных растворов, заключается не в том, чтобы в какой-то степени суммировать результаты исследований по этим системам, а в том, чтобы привлечь внимание физико-химиков к этой интересной и важной области.

Существуют два принципиальных метода перехода от концентрированных растворов полимеров к чистым полимерам. Они представлены схематически на диаграмме фазового равновесия для аморфного полимера (рис. 1), как пути I—I и II—II, ведущие от раствора с концентрацией x_1 при температуре T_1 к чистому полимеру при температуре T_2 .

Первый метод (путь I—I) заключается в испарении растворителя без перевода системы в область распада на две фазы. Так поступают при полу-

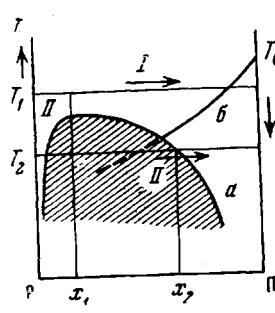


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия для системы аморфный полимер (П) — растворитель (Р):

а — кривая фазового равновесия (заштрихована область распада на две фазы); б — кривая температур стеклования системы

Рис. 2. Кинетика набухания ацетатцеллюлозных пленок в бензиловом спирте:

1 — пленка, полученная из однофазного раствора; 2 — пленка, полученная из двухфазной системы (через студень). Q — относительная величина набухания

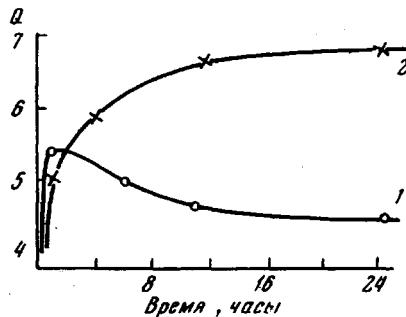


Рис. 2

чении подложки для фотокинопленки, при образовании лаковых покрытий, при формировании некоторых видов искусственного волокна (например, ацетатного шелка). При этом система все время остается однофазной. Благодаря относительно быстрому проведению процесса испарения растворителя в полимере сохраняются, по-видимому, в основном те флоктуационные ядомолекулярные образования, которые возникли еще в самом растворе. Надо иметь в виду, как справедливо отмечает Каргин [2], что в отличие от низкомолекулярных систем полимеры должны образовывать флоктуационные упорядочения со значительно большим периодом жизни.

После испарения растворителя система еще не находится полностью в равновесном состоянии. В пленках, полученных таким путем, сохраняются внутренние напряжения, для релаксации которых необходимо пленку или прогреть, или выдержать некоторое время в парах растворителя. На рис. 2 приведен пример набухания ацетатцеллюлозной пленки, полученной путем испарения растворителя из однофазного раствора (кривая 1). Как видно из рис. 2, в начальной стадии кривая набухания проходит через максимум, что отвечает неравновесному состоянию структуры, а затем внутренние напряжения релаксируют и степень набухания уменьшается до величины, отвечающей приблизительно равновесному поглощению жидкости полимером. Интересно отметить, что такой эффект неравновесного набухания может быть в отдельных случаях настолько большим, что полимер вновь переходит в раствор даже в таких условиях, когда должно иметь место ограниченное набухание. Так, например, Пурадье наблюдал случай полного растворения желатины в воде при 25° , если эта желатина была получена высушиванием раствора выше точки его застудневания. Образующийся раствор через некоторое время самопроизвольно застудневал. Но это — предельные случаи. Обычно остаточные напряжения невелики или их стараются получить небольшими, чтобы избежать неприятных явлений усадки изделий, пленок и покрытий.

Но независимо от величины внутренних неотрелаксированных напряжений в полимере, полученному через стадию однофазного раствора, все же надмолекулярные образования в таких системах носят по преимуществу флюктуационный характер.

Иначе обстоит дело при выделении полимера из раствора по второму методу (путь II — II, рис. 1) — методу перевода системы в двухфазное состояние или путем понижения температуры, или путем изменения состава растворителя (добавление осадителя). По такому методу получают большую часть искусственных волокон, производят ацетат целлюлозы (гомогенный способ ацетилирования), извлекают белковые вещества из животного и растительного сырья (желатина, растительные белки) и т. п.

При таком методе выделения полимера наряду с имевшимися в концептрированном растворе флюктуационными надмолекулярными образованиями возникают неравновесные образования другого типа.

Известно, что выделение новых фаз связано с возникновением большого числа зародышей, вследствие чего частицы образующейся фазы имеют на первых стадиях очень малые размеры. Если в низкомолекулярных аморфных системах дальнейшей стадией процесса является объединение возникших субмикроучастков в более крупные фазовые области, то для систем с участием высокополимерного компонента одна из образующихся фаз представляет собой раствор полимера очень высокой концентрации и соответственно обладает чрезвычайно высокой вязкостью. Ясно, что в такой системе за конечные сроки не может пройти гомогенизация фаз и поэтому случаи четкого разделения на две фазы с минимальной поверхностью раздела между ними являются исключениями (к этому следует, однако, стремиться при фракционировании полимера), а случаи образования таких неравновесных систем, как студни и рыхлые осадки, являются правилом.

Образование двухфазной гетерогенной системы (студни, рыхлые осадки) с очень высокой степенью дисперсности одной из фаз создает особый вид надмолекулярной структуры реальных полимеров, выделенных из растворов. Такие системы обладают способностью к повышенным деформациям за счет указанной микрогетерогенности и показывают специфические явления набухания.

Но кроме этой фазовой микрогетерогенности студни проявляют также способность к спонтанному или возникающему под действием внешнего силового поля частичному механическому разрушению с образованием разветвленной системы капиллярных трещин и с синеретическим отделением части жидкой фазы.

В результате получается сложная морфологическая картина строения полимера, выделенного из концентрированного раствора путем введения осадителя или понижения температуры. В число элементов, составляющих структуру такого полимера, входят: 1) изолированные макромолекулы; 2) статистические (флюктуационные) надмолекулярные образования; 3) субмикрогетерогенные образования, возникшие за счет распада системы на две фазы, и 4) микрогетерогенные образования, возникшие за счет частичного механического разрушения студня.

Субмикрогетерогенность студней лежит, по-видимому, на той границе размеров отдельных элементов, где один из критериев определения понятия фаза, а именно, наличие определенной протяженности (объема) становится в некоторой степени условным. Тем не менее, если учесть, что эти элементы имеют статистическое распределение по размерам, то по крайней мере часть из них могут рассматриваться как самостоятельные участки фазы.

На рис. 3 приведен электронно-микроскопический снимок очень тонкой пленки сконденсированного раствора ксантогената целлюлозы. Такие пленки получаются при растекании капли вискозы на поверхности воды и водных растворов электролитов [3]. На снимке отчетливо видна гетерогенность студня. Сугубо ориентировочная оценка размеров субмикрообластей в студ-

ниях ксантогената целлюлозы приводит к выводу, что они имеют величину порядка нескольких сотен ангстремов в среднем, т. е. при нормальном распределении это означает, что часть из них приближается по размерам к флюктуационным надмолекулярным образованиям (например, пачки из нескольких макромолекул), а часть имеет размеры, выходящие за пределы флюктуационных агрегатов, и их можно рассматривать как фазовые образования.

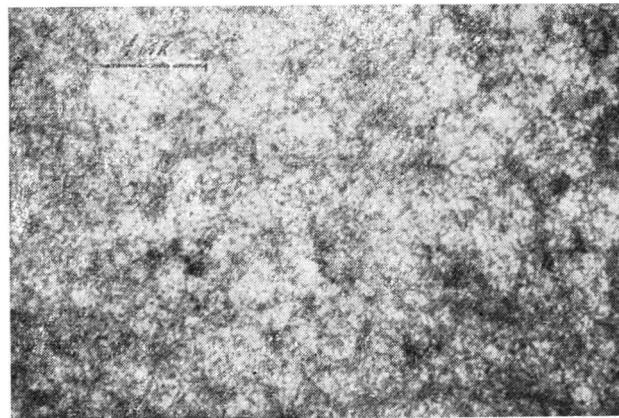


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок застудневшего раствора ксантогената целлюлозы

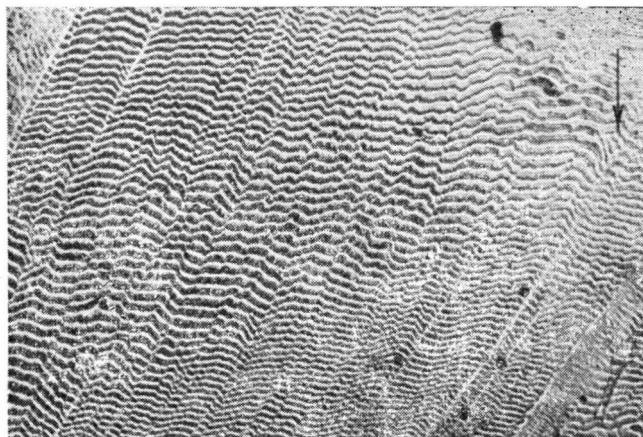


Рис. 4. Фрактограмма студня ацетата целлюлозы в бензиловом спирте. Стрелкой указано направление скола студня ($\times 88$)

Субмикротерогенное строение студнеобразных систем и соответственно полученных из них полимеров обуславливает ряд своеобразных свойств и, в частности, специфичное поведение при набухании. Как видно из рис. 2 (кривая 2) такие полимеры показывают значительно более высокую степень набухания по сравнению с однофазными образцами [4].

Что касается микрочастиц, образующихся при частичном механическом разрушении студней, сопровождающем явления естественного и вынужденного (под влиянием внешнего силового поля) синерезиса, то они имеют, как показало изучение фрактограмм студней, размеры порядка от десятых до-

лей микрона до нескольких микронов. На рис. 4 приведен пример такой фрактограммы [5].

Роль этих образований в определении свойств реальных полимеров и изделий из них оказывается чрезвычайно большой. Можно, в частности, упомянуть, что при формировании гидратцеллюлозных волокон процесс их ориентационной вытяжки в гелеобразном состоянии может быть проведен или с образованием такой системы ориентированных вдоль оси волокна капиллярных трещин и сколов, или (на более ранней стадии коагуляции нити) на режиме пластического течения формующейся нити. Примером первого типа является кордное вискозное волокно, примером второго — полинозное волокно. Оказывается, что эти два типа волокна, состоящие химически из практически чистой целлюлозы, обладают тем не менее очень резко различающимися свойствами. Так кордное волокно легко распадается в 6—10-%ных растворах едкого натра даже при воздействии нагрузки порядка $0,1 \text{ кГ/мм}^2$, но зато выдерживает свыше десятка тысяч двойных изгибов, в то время как полинозное волокно устойчиво к действию щелочей и обладает очень высокой хрупкостью. Можно было бы привести очень большое число примеров резкой зависимости свойств полимеров от того, во-первых, выделен ли полимер из концентрированного раствора при сохранении однофазности системы или через стадию распада на две фазы, и, во-вторых, от того, каков был характер механических воздействий на систему при нахождении ее в студнеобразном состоянии.

Между прочим, в установлении механизма этих зависимостей и заключается в существенной степени задача исследовательских работ в области формования искусственных волокон, что преследует цель направленного регулирования свойств этих волокон.

Многие особенности поведения полимерных материалов связаны также с тем, в каком виде выделяются растворимые фракции полимера при сушке. По-видимому, так обстоит дело с проблемой активации целлюлозных материалов. Эта проблема заключается в том, что при высушивании этих материалов в условиях повышенных температур резко снижается реакционная способность их и, в частности, степень этерификации. В то же время, если воду удалить не сушкой, а вытеснить последовательно обработкой органическими жидкостями (спирт, бензол), которые не растворяют целлюлозу и ее низкомолекулярные фракции, то реакционная способность оказывается очень высокой. Не исключено, что и здесь речь идет в первом случае о монолитном отложении растворимых фракций целлюлозы, что и приводит к блокированию капиллярной системы материала и соответственно к пониженному проникновению этерифицирующих реагентов, а во втором случае — о дискретном отложении этих фракций без блокировки пор.

Приведенные примеры влияния метода выделения полимера из концентрированного раствора на его свойства убедительно свидетельствуют о важной роли надмолекулярных структур самого различного уровня. И если эти примеры не имели характера систематического изложения с детализированной механизмом образования надмолекулярных структур и уточнением степени их воздействия на те или иные свойства, то причина этого заключается в недостаточной изученности предмета. Здесь особенно чувствуется необходимость последовательного применения тех принципов изучения надмолекулярных образований в полимерах, которые выдвинуты и развиваются Каргиным [2].

Выводы

Рассматриваются структурные особенности полимеров, выделенных из концентрированных растворов как путем удаления растворителя при сохранении однофазности раствора, так и при прохождении системы через стадию распада на две фазы. Отмечается резкая зависимость свойств полимерного материала от метода его выделения из раствора. Подчеркивается сложность полимерных материалов, выделенных по второму методу. Кроме

флюктуационных агрегатов в таких полимерных материалах, возможно наличие более сложных надмолекулярных образований, вплоть до участков, имеющих размеры порядка микронов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
20 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 27.
3. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
4. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Высокомолек. соед., 8, 1875, 1966.
5. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Высокомолек. соед., 8, 855, 1966.

STRUCTURES OF POLYMERS CASTED FROM CONCENTRATED SOLUTIONS

S. P. Papkov

Summary

Structural peculiarities of polymers casted from concentrated solutions at putting away the solvent preserving solution homogeneity and at passing through two-phase system have been considered. Behavior of polymer separated from solution depends very strongly on the method of separation. Complexity of structure of the polymers separated on the second technique is emphasized. Besides fluctuation aggregates much more complicated formations with dimensions of about micron are present in these materials.
