

УДК 678.01:53

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

П. И. Зубов

При исследовании механизма образования белковых студней, связанного с возникновением локальных связей между наиболее активными группами макромолекул, автором с сотр. в лаборатории Каргина было обнаружено, что их структура и деформационные свойства зависят от концентрации раствора.

При деформации студней, сформированных из высококонцентрированных растворов, наблюдается набор больших и малых периодов релаксации (концентрированные студни). В студнях, образованных из умеренно концентрированных растворов в широком интервале скоростей деформации, имеет место набор только малых периодов релаксации и подчинение закону Гука (разбавленные студни).

В разбавленных растворах, где образование сетчатой структуры исключено, наблюдается глобулизация и агрегация макромолекул (микрозастудневание) [1].

В дальнейшем [2] было показано, что в присутствии добавок вулканизующих веществ или при замене хорошего растворителя на плохой, явление макро- и микрозастудневания (глобулизации) реализуется и в ряде других полимерных растворов, в частности в растворах синтетических и натуральных каучуков, полиметакриловой кислоты и ее сополимеров с метилметакрилатом, в растворах поливинилового спирта, а также при полимеризации акрилонитрила в растворах нитратцеллюлозы [3].

На рис. 1 представлена типичная картина, наблюдавшаяся при охлаждении или вулканизации концентрированного и разбавленного раствора полимера, а также при замене хорошего растворителя на плохой. Видно, что в концентрированных растворах, где образуется сетчатая структура (макрозастудневание), вязкость во времени нарастает, а в разбавленных, где реализуется глобулизация (микrozастудневания), вязкость снижается до определенного значения. Из этих данных вытекает, что изменение вязкости в растворах во времени может служить критерием для оценки характера типа структурообразования в полимерных растворах (образование сетки студня или глобулизация макромолекул).

Величина глобулярных частиц зависит от концентрации раствора. В предельно разбавленных растворах глобулизация происходит в пределах немногих молекул. Однако в растворах, содержащих десятые доли процента полимера, величина глобулярных частиц соизмерима с размером коллоидных частиц, состоящих из десятков, сотен и даже тысяч макромолекул.

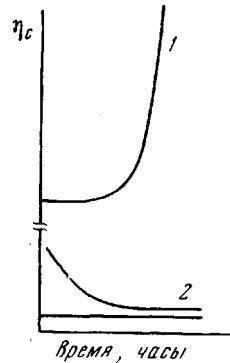


Рис. 1. Изменение вязкости в процессе охлаждения концентрированных (1) и разбавленных (2) растворов полимеров

Так как глобулизация макромолекул моделирует процесс микрозастуднения в пределах отдельной частицы, то каждая частица представляет собой своеобразную микромодель концентрированного или разбавленного студня.

Примером глобулярного раствора, содержащего частицы, обладающие свойствами концентрированного микростудня, является раствор поливинилового спирта в диметилформамиде.

Создавая условия для ограниченного набухания таких микростудней, можно реализовать обратимый переход от концентрированного к разбавленному микростудню. При введении в раствор поливинилового спирта в диметилформамиде (плохой растворитель) добавок воды (хороший растворитель) такой переход легко реализуется [4].

Механическая прочность пленок и покрытий, полученных из частиц поливинилового спирта, обладающих свойствами разбавленных студней, значительно (на полтора — два порядка) превышает прочность пленок, сформированных из частиц, обладающих свойствами концентрированных студней [4], являющимися более напряженными системами.

Величина внутренних напряжений в этих системах в ряде случаев соизмерима с когезионной и адгезионной прочностью. Поэтому в таких покрытиях явления произвольного растрескивания и отслаивания часто наблюдаются уже на стадии формирования.

В Отделе полимерных покрытий Института физической химии АН СССР недавно проведено исследование структурно-механических свойств полимерных дисперсий синтетических каучуков, полученных на основе полимеризации дивинила (СКД) и сополимеризации дивинила с нитрилом акриловой кислоты (СКН-40) и со стиролом (СКС-50). Частицы этих дисперсий латексов представляют собой разновидность глобулярных структур, обнаруживающих свойства высокоэластичных микростудней.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки глобул, полученные из этих латексов, разбавленных до 0,01% с применением бромирования. Видно, что все латексные частицы имеют глобулярную форму. Латексные частицы из СКС-50 являются более крупными по сравнению с частицами из СКН-40 и СКД.

В результате высушивания этих латексов на стеклянной подложке получаются прозрачные высокоэластичные покрытия. Однако микроструктура этих пленок является гетерогенной (рис. 3, а—е). Гетерогенность микроструктуры особенно отчетливо выявляется после кислородного травления покрытий в электромагнитном поле [5] (рис. 3, а'—е').

Существенным является тот факт, что после кислородного травления покрытий в течение 6 мин. микрогетерогенность выявляется не только между глобулами, но и внутри глобул (рис. 3, б', в').

Следовательно, каждая частица не представляет собой сплошной блок из перепутанных макромолекул, а является микрофазой, состоящей из более высокодисперсных надмолекулярных образований [6]. Наличие таких надмолекулярных образований в составе латексной частицы было обнаружено и другими методами, в частности с помощью ультрамикроскопа при исследовании эффекта набухания и пластификации акрилатных латексных частиц [7], при электронно-микроскопическом исследовании эффекта ультразвукового диспергирования и травления латексных частиц СКН-40 (рис. 4). Из сопоставления электронно-микроскопических реплик исходных (рис. 2) и диспергированных латексных частиц (рис. 4) СКД и СКН-40 отчетливо обнаруживается эффект ультразвукового диспергирования латексных частиц.

После разрушения латексных частиц методом кислородного травления в электромагнитном поле было подсчитано число надмолекулярных структур, содержащихся в одной латексной частице. Оказалось, что в глобулах СКС-50 содержится около 6000 частиц, в глобуле СКН-40 — около 500, а в глобуле СКД — около 50 частиц.

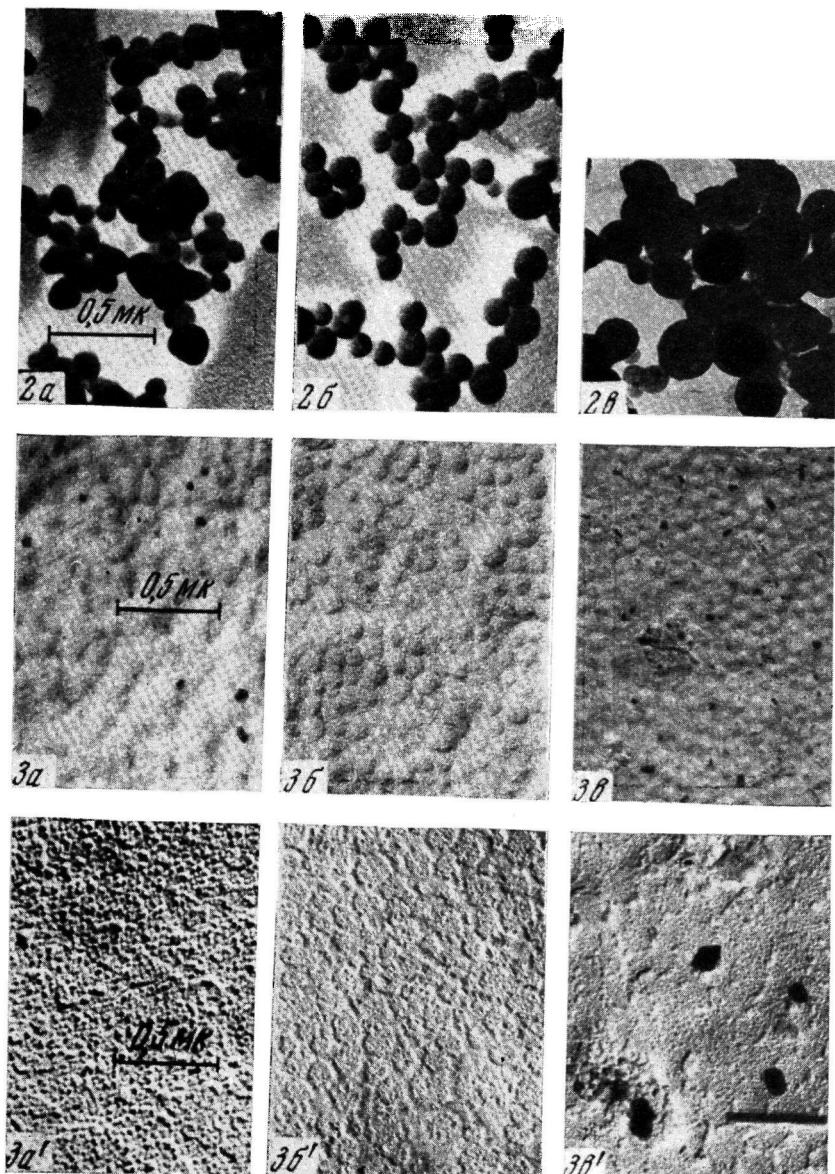


Рис. 2. Микроструктура дисперсий из разбавленных латексов СКД (а), СКН-40 (б) и СКС-50 (в)

Рис. 3. Микроструктура покрытий из латексов СКД (а, а'), СКН-40 (б, б') и СКС-50 (в, в'), выявленная без травления (а, б, в) и после кислородного травления (а, б, в')

Было исследовано влияние состава, числа первичных надмолекулярных образований в латексной глобуле на характер релаксационных процессов в покрытиях, формирующихся из латексных систем.

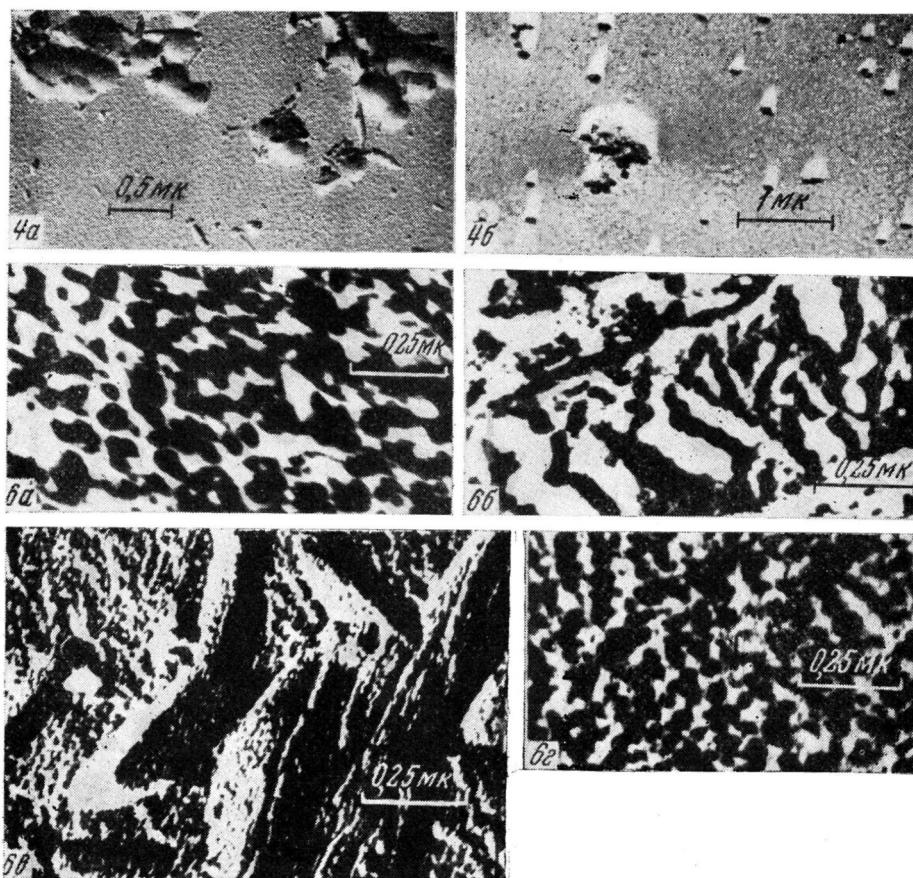


Рис. 4. Микроструктура частиц латекса СКН-40 после ультразвукового диспергирования (а) и травления (б)

Рис. 6. Реплики с поверхности покрытий из латекса СКС-50 с поверхностным натяжением 40,7 (а) и 35 дин/см (б) при $pH = 11,7$ и с поверхностным натяжением 43,7 дин/см при $pH = 8,7$ (в) и 7,0 (г)

На рис. 5 представлены данные об изменении содержания дисперсионной среды (воды) и величины внутренних напряжений, определяемых оптическим методом [8] в процессе формирования и старения в одних и тех же условиях покрытий на основе латексов дивинилстирольных, дивинилнитрильных и дивиниловых синтетических каучуков.

Таблица 1

Влияние поверхностного натяжения на свойства латексных покрытий

σ_n , дин/см	λ , ккал/м·ч·град	$a \cdot 10^{-4}$, м ² /час	σ , кГ/см ²
43,6	0,333	2,44	6,0
40,7	0,316	2,29	3,2
35,6	0,287	2,30	2,3

Видно, что уменьшение процентного содержания дисперсионной среды (воды), нарастание внутренних напряжений в подложке на границе с пленкой изменяются антибатно и очень быстро достигают предельного значения.

Абсолютная величина предельных значений внутренних напряжений во всех покрытиях невелика. В покрытиях, сформированных из дивинилстирольных латексов, внутренние напряжения не выходят за пределы 7 кГ/см^2 , в покрытиях из СКН-40 — около 6 кГ/см^2 , а в покрытиях из СКД — менее 3 кГ/см^2 .

Далее, из рис. 5 видно, что релаксация внутренних напряжений начинается быстро. В покрытиях из СКД — через 30 мин., в покрытиях из СКН-40 — через 1 час, а в покрытиях из СКС-50, содержащих структуры из более жестких макромолекул, приблизительно через 3 часа.

Рис. 5. Изменение внутренних напряжений (1, 2, 3) и содержания влаги (4, 5, 6) в процессе формирования покрытий из латексов СКС-50 (1, 4), СКН-40 (2, 5) и СКД (3, 6)

Однако скорость релаксации внутренних напряжений протекает медленно. В покрытиях из СКД минимальное значение внутренних напряжений наступает через 48—50 час., а в покрытиях из СКН-40 и СКС-50 напряженное состояние сохраняется и после 240 час. их старения.

Следует отметить, что характер надмолекулярных структур, коррелирующий с величиной внутренних напряжений и теплофизических параметров, зависит от величины поверхностного натяжения полимерной дисперсии и pH среды.

Таблица 2
Влияние pH среды на свойства латексных покрытий

pH	$\lambda, \text{ккал/м}\cdot\text{час}\cdot\text{град}$	$a \cdot 10^{-4}, \text{м}^2\cdot\text{час}$	$a, \text{кГ/см}^2$
11,7	0,333	2,44	6,0
9,8	0,292	2,55	4,5
7,0	0,318	2,35	3,7

На рис. 6, а, б приведены электронно-микроскопические реплики покрытий, полученных из двух латексных дисперсий СКС-50, имеющих различную величину поверхностного натяжения, а следовательно, и различную стабильность системы.

Видно, что конформации надмолекулярных структур в покрытиях неидентичны. Из данных табл. 1 видно, что уменьшение поверхностного натяжения (стабильности) полимерной дисперсии приводит к уменьшению величины термофизических параметров (теплопроводности и температуропроводности), определяемых методом теплового импульса [9], а также величины внутренних напряжений в покрытиях.

Влияние pH среды на конформацию надмолекулярных структур и свойства латексных покрытий СКС-50 можно видеть из электронно-микроскопических данных рис. 6, в, г и табл. 2.

Теплофизические параметры и внутренние напряжения в покрытиях с уменьшением pH среды уменьшаются. Изменяется и характер надмолеку-

лярных структур. Покрытия, полученные при меньших значениях рН, так же как при меньшей величине поверхностного натяжения полимерной дисперсии на основе СКС-50, при старении и эксплуатации обнаруживают большую долговечность.

Весь комплекс приведенных данных свидетельствует о том, что при исследовании структурных превращений в полимерных латексных дисперсиях следует учитывать не только процессы разрушения и коалесценции частиц, но и наличие набора надмолекулярных структур, содержащихся в латексных частицах, а также релаксационные явления, имеющие место при перегруппировке этих надмолекулярных структур как при удалении дисперсионной среды (высушивании), так и при старении образовавшейся пленки или покрытия.

Выводы

1. Исследование структурных превращений в полимерных дисперсиях на основе СКС-50, СКН-40 и СКД показало, что глобулярные латексные частицы, являющиеся микромоделями студнеобразных структур, не представляют собой сплошной блок из перепутанных макромолекул, а содержат набор надмолекулярных структур.

2. Наибольшее число надмолекулярных образований обнаружено в глобулярной латексной частице СКС-50 — около 6000, в частице СКН-40 — 500, а в частице СКД — 50.

3. Исследовано влияние строения макромолекул, числа частиц, поверхностного натяжения и рН среды на характер надмолекулярных структур, релаксационные процессы и теплофизические параметры покрытий, формирующиеся на основе полимерных дисперсий.

4. Показана необходимость и важность учета релаксационных процессов при исследовании структурных превращений в полимерных дисперсиях.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 9, 109, 369, 1947; 16, 179, 1954.
2. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 16, 109, 1954; 16, 345, 1954; 19, 430, 1957; П. И. Зубов, Т. В. Дорохина, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., 1, 37, 1959; П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1959; 1, 432, 1959; 1, 710, 1959.
3. А. М. Смирнова, П. И. Зубов, Н. М. Блохина, Т. В. Райкова, З. Е. Шешенина, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 161.
4. П. И. Зубов, Е. А. Осипов, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 3.
5. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб. 32, 201, 1966.
6. Л. А. Сухарева, М. Р. Киселев, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 29, 100, 266, 1967.
7. П. И. Зубов, Н. И. Серая, Л. В. Иванова, Коллоидн. ж., 28, 450, 1966.
8. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Вестник АН СССР, 1962, № 3, 39.
9. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Инженерно-физический ж., 9, 211, 1965.

STRUCTURAL TRANSITIONS IN POLYMER DISPERSIONS

P. I. Zubov
Summary

Effect of supermolecular structure of latex particles of synthetic rubbers (SKD, SKN-40, SKS-50) on rate of relaxation processes and coat properties (internal stresses and thermal parameters) has been investigated. Globular latex particles which are micromodel of gel-like structures do not contain tangled macromolecules but number of supermolecular structures (6000 in SKS-50 particle, 500 in SKN-40 and 50 in SKD). Role of surface tension and pH on character of the structures, relaxation processes and their thermophysical behavior of the coats formed from dispersions has been studied. The role of relaxation processes at structural transitions in polymer dispersions has been emphasized.