

ХРОНИКА

УДК 541.64:53

СОВЕЩАНИЕ ПО ПРИРОДЕ СТУДНЕОБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Со 2 по 5 февраля 1970 г. в Саратове проходило тематическое совещание по проблеме «Природа студнеобразного состояния полимеров» в соответствии с решением Научного совета по высокомолекулярным соединениям при Отделении общей и технической химии АН СССР.

На совещании состоялся обмен мнениями по наиболее актуальным вопросам студнеобразования в полимерах. В обсуждении приняли участие представители различных школ и научных направлений: П. И. Зубов (Институт физической химии АН СССР), С. П. Папков (ВНИИВ), П. В. Козлов (МГУ), В. Н. Аверьянова (СГУ), И. Н. Владавец (Институт физической химии АН СССР), В. Н. Измайлова (МГУ), Л. С. Гембизкий (СГУ), Л. И. Хомутов, В. И. Клевин, Р. В. Кудашова и другие сотрудники кафедры физико-химии полимеров Саратовского государственного университета.

П. В. Козлов и Л. С. Гембизкий отметили, что в настоящее время многие вопросы, связанные с проблемой структурообразования полимеров, нуждаются в дальнейшем развитии, особенно по выяснению фазового состояния студней, кинетики студнеобразования, по морфологии структур, природе связей и релаксационным явлениям, а также вопросам терминологии и классификации студней.

Во вступительном докладе П. И. Зубов отметил важность обсуждаемой проблемы в связи с большим теоретическим и практическим значением студней полимеров. Докладчик отметил большую роль В. А. Каргина в развитии полимеров, который подчеркивал, что разработка теоретических вопросов фазового состояния полимеров дает основу для решения ряда технологических задач во всех областях промышленности, связанных с получением полимерных материалов, проходящих через стадию студнеобразования. П. И. Зубов охарактеризовал студни как переходное состояние двухкомпонентной системы (полимер — растворитель) с резким увеличением вязкости и потерей текучести. Процесс студнеобразования связан с возникновением локальных связей между отдельными молекулами или между надмолекулярными структурами по всему объему системы с возникновением сетчатой структуры. При этом надмолекулярные структуры могут быть частицами новой фазы концентрированного полимера в разбавленном растворе полимера. Далее докладчик проанализировал свойства разбавленных и концентрированных студней по данной им классификации.

Признаком разбавленного студня является наличие небольшого количества локальных связей (узлов сетки) и отсутствие взаимодействия между цепными участками, с чем связаны малые периоды релаксации. Признаком концентрированного студня является сильное взаимодействие между участками целей, что определяет их релаксационные свойства давая набор как малых, так и больших периодов релаксации. Докладчик подчеркнул, что представление о студнеобразовании как о релаксационном процессе возникновения устойчивости сетчатой структуры является более правильным, чем аналогия со стеклование жидкости.

Доклад С. П. Папкова был посвящен фазовому состоянию студней полимеров. Определяя студни (гели) как многокомпонентные системы, которые характеризуются двумя основными признаками — высокой обратимой деформацией и практическим отсутствием текучести, — С. П. Папков выделяет два главных типа таких систем с участием полимерного компонента.

Первый тип — студни, образующиеся при набухании спицых полимеров или при спивке макромолекул в растворе. Пространственный каркас таких студней состоит из сетки макромолекул, отрезки которых между точками химических спивок способны к изменению конформации под действием прилагаемых напряжений. Обратимость деформации таких систем носит по преимуществу энтропийный характер, а отсутствие течения при умеренных напряжениях обусловлено высокой энергией химической связи. Эти системы можно рассматривать как однофазные в пределах их равновесного набухания. Если же при образовании таких студней из растворов равновесный объем набухания оказывается меньшим, чем объем исходного раствора, то на-

блюдается или «микросинерезис», обнаруживаемый по опалесценции системы, или «макросинерезис» с отделением части растворителя. Подобные системы становятся двухфазными.

Второй тип — студни, возникающие в результате распада однофазного раствора полимера на две фазы при изменении температуры или состава растворителя. Незавершенность расслоения системы, обусловленная очень высокой вязкостью одной из равновесных фаз (высококонцентрированной по полимеру), приводит к образованию каркаса из этой фазы, в который включены субмикроучастки низковязкой фазы (низкоконцентрированной по полимеру). Благодаря высокой концентрации полимера в «каркасной» фазе и вследствие малой протяженности элементов этого каркаса в одном из измерений (по аналогии с пенами), свойства этих элементов каркаса приближаются к свойствам твердого тела. Обратимая деформация системы связана здесь с упругим изгибом элементов каркаса, а энтропия мало изменяется. Обратимость застудневания в таких системах обусловлена переходом от двухфазного к однофазному состоянию и наоборот.

Студни второго типа — во всех случаях двухфазные системы. Они с большей или меньшей скоростью синерезируют, однако полное разделение существующих фаз практически никогда не достигается.

При низкой суммарной концентрации полимера в двухфазных студнях толщина элементов каркасной фазы может, как отмечалось, оказаться сопоставимой с молекулярными размерами. Это обстоятельство, вероятно, потребует уточнения понятия фазы для подобных систем, поскольку не выполняется один из критериев — протяженность фазы, превосходящая размеры флуктуационных образований.

В порядке обсуждения выступил И. Н. Владавец, который отметил, что «студни» или «гелями» по традиции называют весьма разнообразные по физико-химической природе системы полимер — растворитель, объединяемые, в сущности, лишь одним признаком — отсутствием текучести. Попытка изучать общие свойства всех этих систем, игнорируя различия в их структуре, не раз уже приводили к недоразумениям. Прежде всего нужно знать, является данный «студень» однофазным или двухфазным. При рассмотрении гомогенных систем, в частности пространственных полимеров — молекулярных сеток, набухших в растворителях, можно ограничиться рамками физической химии растворов, вопросов о природе связей, узлов сетки и т. д. Изучение же двухфазных систем требует привлечения представлений физической химии и физико-химической механики дисперсных систем.

Нужно учитывать, например, что дисперсные системы не всегда являются неравновесными. Вещества, молекулы которых содержат разнородные по свойствам участки, нередко образуют с подходящими растворителями двухфазные системы, термодинамически стабильные в состоянии некоторой оптимальной, обычно достаточно высокой дисперсности. Такие системы могут быть и лишенными текучести.

Важный класс высокомолекулярных дисперсных структур образуют обладающие совершенной тиксотропией коагуляционные структуры, возникающие при связывании частиц дисперсной фазы в сетчатый каркас посредством точечных коагуляционных контактов, осуществляемых через тончайшие прослойки дисперсионной среды.

Среди дисперсных структур, способных лишь необратимо разрушаться при механических воздействиях, особое значение имеют высокомолекулярные конденсационные структуры, возникающие в результате выделения новых дисперсных фаз из метастабильных (пересыщенных) растворов высокомолекулярных соединений: сетчатые конденсационные структуры первого рода (в которых обе фазы непрерывны) и ячеистые конденсационные структуры второго рода (в которых обязательно непрерывна только конденсированная полимерная фаза). Кристаллизационными называются такие конденсационные структуры, в построении которых принимают участие частицы кристаллических фаз.

В зависимости от дисперсности двухфазные высокомолекулярные структуры могут обладать либо явными, либо очень слабо выраженными признаками гетерогенности. Измерения светорассеяния и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей, а также электронная микроскопия (при условии тщательного учета всех физико-химических особенностей приготовления препаратов) способны установить объективные различия между гомогенными (однофазными) и гетерогенными (двухфазными) системами. Особенно четко удается установить эти различия при изучении процессов образования новых дисперсных фаз, играющих решающую роль в формировании большинства «студней», т. е. высокомолекулярных конденсационных структур.

Роль поверхностных явлений на границах раздела фаз в таких системах весьма велика. Достаточно, например, отметить способность высокомолекулярных дисперсных структур к капиллярной контракции при испарении жидкой фазы, к развитию в них внутренних (усадочных) напряжений и к превращению в криптогетерогенные материалы.

В сообщении В. Н. Ильмайловой, посвященном вопросам образования белковых студней, подчеркивалось, что при рассмотрении процессов развития таких пространственных структур в физико-химической механике дисперсных систем и пространственных структур, большую помощь оказывают представления П. А. Ребиндера и его школы.

Характерно, что развитие пространственных структур происходит во времени, и поэтому кинетические закономерности являются основными. Кроме того, для выяснения механизма студнеобразования необходимо изучать изменения в системе на разных уровнях организации макромолекул, т. е. конформационные изменения макромолекул, их агрегацию и образование сетчатых структур из агрегированных макромолекул. Двухфазность студней желатина была подтверждена прямым измерением теплот студнеобразования (~ 50 ккал/моль) и светорассеяния в процессе структурообразования.

Далее было показано, что образование гидрогелей желатины, типичных лиофильных, но двухфазных дисперсных систем сопровождается переходом макромолекул из конформации статистического клубка в коллагеноподобные тройные спирали, образованием частиц новой фазы из пересыщенных растворов и взаимодействием частиц новой фазы с образованием трехмерной прочной структуры геля. Нарастание прочности структуры геля во времени и различная степень восстанавливаемости прочности структуры желатины при разрушениях на разных этапах ее формирования свидетельствуют о том, что в образовании студней желатины участвуют связи различного характера (водородные, гидрофобные) и что сформированные в покое структуры геля желатины следует считать конденсационными. После механического разрушения этих структур при пребывании в покое прочность таких систем частично восстанавливается и возникают коагуляционные структуры, обладающие совершенной тиксотропией.

В докладе В. М. Аверьяновой, сделанном в соавторстве с Л. С. Гембицким, Е. П. Корчагиной и Л. И. Хомутовым, «Механизм процесса студнеобразования» были изложены работы коллектива сотрудников СГУ. Учитывая существующие различия во взглядах, докладчик изложил точку зрения, которая раньше была сформулирована С. А. Гликманом. Согласно этой точке зрения гели полимеров считаются двухфазными многофункциональными системами, в которых нерастворимые в данных термодинамических условиях фракции образуют состоящую из переплетающихся пучков макромолекул сетку — каркас геля. Эта сетка охватывает и лишает текучести раствор других полимергомологов, которые, так же как и молекулы растворителя, в той или иной мере связаны с каркасом энергетически (адсорбция, солватация). При изменении температуры или состава растворителя из однородного раствора полимера, неоднородного в отношении степени полимеризации и химических особенностей макромолекул, последовательно выделяются нерастворимые в изменившихся условиях фракции.

Применяя разнообразные физико-химические методы исследования (светорассеяние, дилатометрию, механические испытания, спектроскопию, двойное лучепреломление, рентгенографию, дифференциальный термический анализ и др.), в докладываемой работе удалось подтвердить высказанную точку зрения и понять механизм некоторых физико-химических явлений при студнеобразовании производных целлюлозы, полимеров винилового ряда, в частности, поливинилового спирта.

В. И. Кленин отметил, что в связи с проблемой студнеобразования в полимерных системах особое значение приобретают исследования свойств надмолекулярного порядка в растворах полимеров. Так, например, в водных растворах поливинилового спирта были обнаружены процессы формирования и разрушения (плавления) надмолекулярного порядка, зависящие от концентрации и температурного режима обработки растворов.

Отмечая важность и актуальность обсуждаемой проблемы, в решении предлагаются просить Научный совет по высокомолекулярным соединениям при Отделении общей и технической химии АН СССР рассмотреть вопрос о возможности проведения Всесоюзной конференции «О природе студнеобразного состояния полимеров» в г. Саратове в 1972 г.

В. Н. Измайлова, Л. И. Хомутов