

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:539

КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ ПОЛИМЕР — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ ПО ИХ ФИЗИЧЕСКОМУ СОСТОЯНИЮ

С. П. Папков, М. М. Иовлева

Рассмотрена схема классификации систем полимер — низкомолекулярная жидкость по их физическому состоянию, включая вязкотекущее состояние, студни, пластифицированные полимеры и дисперсии. Особое внимание обращено на генезис систем, который для гетерогенных образований имеет определяющее влияние на свойства и поведение их.

Проведенная нами ранее классификация систем полимер — низкомолекулярная жидкость по их фазовому состоянию позволила выделить на базе фазовых диаграмм основные типы этих систем в состоянии термодинамического равновесия [1]. Однако из-за малых скоростей установления равновесия в полимерных системах, особенно в областях распада на сосуществующие фазы, практически многие из этих систем не достигают такого состояния, которое отвечает минимуму свободной (поверхностной) энергии. Кроме того, в отличие от низкомолекулярных систем полимеры способны образовывать локальные межмолекулярные связи, ограничивающие кинетическую подвижность молекул как индивидуальных частиц и обуславливающие особое поведение систем полимер — низкомолекулярная жидкость при воздействии внешних силовых полей.

Игнорирование этих особенностей приводит иногда к ошибочным выводам о структуре реальных систем полимер — низкомолекулярная жидкость и к попыткам рассматривать многие из них как системы, находящиеся в равновесном состоянии. Сходство физического состояния некоторых разновидностей этих систем дает часто повод считать, что они одинаковы и в структурном отношении, как это имеет место, например, для студнеобразного состояния полимеров.

В данной работе сделана попытка дополнить описание рассматривающих систем по фазовому состоянию классификацией их по физическому состоянию, исходя из отмеченных выше особенностей полимеров и в первую очередь с учетом незавершенности распределения фаз.

Приводимая ниже общая схема группирует системы полимер — низкомолекулярная жидкость по основным классам и по отдельным разновидностям внутри каждого класса.

ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Группа 1. Истинные растворы с преобладающим содержанием растворителя

1_a — изотропные растворы; 1_b — анизотропные растворы; 1_v — истинные растворы с устойчивыми «зажеплениями» макромолекул, проявляющие свойства студней (см. ЗА_b).

Группа 2. Пластифицированные системы

2_a — системы с полной совместимостью полимера и пластификатора; 2_b — пластифицированные системы с локальной кристаллизацией макромолекул, проявляющие свойства студней (см. ЗА_b).

Группа 3. Студни

3А. Студни первого типа. Молекулярные сетчатые системы.

3Аа – набухшие химически спицкие полимеры; 3Аб – системы с локальной кристаллизацией полимера; 3Ав – истинные растворы с устойчивыми «зацеплениями» макромолекул (см. 1в).

ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

3Б. Студни второго типа. Системы с незавершенным разделением фаз.

3Ба – системы, застуднивающиеся при изменении состава растворителя; 3Бб – системы, застуднивающиеся при изменении состава полимера; 3Бв – системы, застуднивающиеся при изменении температуры; 3Бг – системы с незавершенной кристаллизацией полимера (генетически связаны с системами 3Аб).

Группа 4. Системы с полным (завершенным) разделением фаз

Группа 5. Дисперсии полимеров

5а – термодинамически устойчивые эмульсии полимеров (частный случай систем группы 4, образующихся в окологранической области расслоения); 5б – хлопьевидные осадки (разрушенные студни типа 3Б); 5в – латексы, образующиеся при эмульсионной полимеризации; 5г – механические дисперсии полимеров.

При этом за основу принятые два классификационных принципа: разделение на гомогенные и гетерогенные системы (что вытекает из фазового состояния каждой системы) и выделение каждой разновидности по ее генезису (что особенно важно для систем с неуставновившимся равновесием). По возможности сохранена общепринятая терминология. Это позволяет избежать обычных осложнений при попытках проведения общей классификации. При этом не всегда принятые термины совпадают с частным толкованием их некоторыми исследователями, что является естественным следствием расхождения во взглядах на строение систем.

Переходя к объяснению самой схемы, следует отметить также, что некоторые подтипы систем могут быть генетически связаны одновременно с двумя классами. В этих случаях подобная связь отмечена повторным упоминанием системы, со ссылкой на соответствующую группу или подгруппу.

Все системы разделяются на пять классов (типов), объединяющих системы полимер — низкомолекулярная жидкость от истинных растворов до дисперсий полимеров в жидкостях. Отметим при этом, что для упрощения все низкомолекулярные компоненты систем терминологически обозначены как низкомолекулярные жидкости. Этот термин принят в качестве основного и объединяет такие понятия, как растворители, разбавители, осадители, пластификаторы, дисперсионные жидкые среды и т. п.

В группу истинных растворов включены растворы полимеров с преобладающим содержанием растворителя, начиная от очень разбавленных растворов и кончая растворами умеренных и высоких концентраций полимера. Растворы, в которых преобладающим компонентом является полимер, по физическому состоянию ближе к твердым полимерам и относятся к следующей группе систем полимер — низкомолекулярная жидкость.

Истинные изотропные растворы полимеров достаточно подробно изучены, особенно реологически. Но в последнее время привлекли к себе внимание анизотропные растворы полимеров, к которым относятся, например, растворы поли- γ -бензил-L-глутамата в спирализующих растворителях или поли-n-бензамида в ДМАА и в конц. H_2SO_4 [2]. Анизотропные растворы полимеров являются в принципе двухфазными системами в определенном интервале концентраций (смесь изотропного раствора с несколько более концентрированным раствором упорядоченного полимера). Однако эти системы, обычно называемые лиотропными жидкими кристаллами, выше некоторой концентрации могут существовать в виде одной анизотропной фазы, если в них не происходит переход в истинно кристаллическое состояние.

Следующая группа систем — пластифицированные полимеры. Как правило, эти системы однофазны и содержат такие пластификаторы или такие количества их, которые обеспечивают полную совместимость с полимером. От обычных растворов они отличаются только очень высокой вязкостью, что обуславливает их поведение как твердых тел. Однако в некоторых случаях пластифицированные полимеры или содержат заведомый избыток пластификатора, что смешает систему за пределы совместимости, или такой избыток возникает в результате охлаждения ниже критической температуры совместимости (при эксплуатации в области низких температур). При этом система приобретает некоторые признаки гетерогенных студней, в частности повышенную обратимую деформируемость.

Специфическим физическим состоянием систем полимер — низкомолекулярная жидкость является студнеобразное состояние. Для этой группы систем, содержащих, как правило, преобладающее количество растворителя, характерна высокая обратимая деформация при практическом отсутствии текучести. При общности этих свойств отдельные представители студней могут резко различаться по строению. Все студни по внутреннему строению можно разделить на две большие группы.

Первый тип студней имеет структуру непрерывной молекулярной сети, «узлы» которой образованы или химическими связями между макромолекулами (набухшие химически спитые полимеры), или локальной кристаллизацией отдельных участков макромолекул (растворы некоторых полимеров с нарушенной регулярностью в положении звеньев), или, наконец, устойчивыми «зацеплениями» между макромолекулами (для полимеров очень высокого молекулярного веса). Высокая обратимая деформация имеет в этих системах энтропийный характер и связана с развертыванием клубков отрезков цепей макромолекул между узлами при наложении внешнего силового поля. Практическая нетекучесть обусловлена высокими значениями энергии связи в узлах, значительно превосходящими энергию обычных межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами в текучих растворах полимеров. Последний подтип этих систем относится собственно к истинным растворам полимеров, но время распада «зацеплений» при приложении сдвиговых напряжений оказывается столь большим, что такие растворы ведут себя как студни с устойчивыми химическими связями. Примером такой системы могут служить умеренно концентрированные растворы поликсиэтилена высокого молекулярного веса.

Второй тип студней — гетерогенные системы, в которых прошедший распад на равновесные по составу фазы не завершен гидростатически из-за очень высокой вязкости одной из образовавшихся фаз. Эта фаза является своеобразной матрицей, в которой распределены микроучастки низкоконцентрированной по полимеру фазы. Высокая обратимость деформации обусловлена в этом случае упругим изгибом элементов матричной фазы, т. е. механизм деформации носит преимущественно энергетический, а не энтропийный характер. Отдельные подтипы таких студней различаются между собой генетически, поскольку распад исходного раствора на фазы может быть вызван следующими причинами: 1) изменение температуры (обычно понижение, но в некоторых случаях, при наличии водородных связей между полимером и растворителем, повышение); 2) изменение состава растворителя (введение осадителя) и 3) изменение состава полимера. Своебразное положение среди этих систем занимают студни, образуемые растворами некоторых белков (например, желатиной). Понижение температуры приводит не к заметному понижению активности растворителя (воды), а к изменению конформации макромолекул (спирализация), в результате чего возникает ограниченная совместимость полимера и растворителя.

Когда вязкость более богатой полимером фазы относительно невелика, в конечные сроки достигается полное разделение фаз с минимальной поверхностью раздела между ними. Эти случаи относительно редки, но они

составляют самостоятельную группу систем полимер — низкомолекулярная жидкость, отличную по своим свойствам от других групп. В этих группах нет подразделения по генезису, поскольку для равновесных систем это не имеет принципиального значения и не определяет их свойств.

Большим разнообразием отличаются разновидности систем в группе дисперсий полимера. Одни из них генетически связаны с предыдущими группами. Так, с группой полностью расслаивающихся систем связаны эмульсии одной фазы в другой, которые, согласно работам Ребиндер и сотр. [3], могут быть термодинамически устойчивыми, если поверхностное натяжение между фазами очень мало (при близости к критическим температурам совместимости). При разрушении низкоконцентрированных студней образуются хлопьевидные осадки. Другие подтипы дисперсий полимеров не связаны с предыдущими группами систем полимер — низкомолекулярная жидкость. К ним принадлежат образующиеся при эмульсионной полимеризации дисперсии (например, латексы), механически диспергированные полимеры и взвеси кристаллитов (кристаллизация в разбавленных растворах).

Таким образом, все системы можно разделить на гомогенные и гетерогенные, хотя в некоторых случаях такое деление не является достаточно строгим. Например, такая неопределенность возникает для студней с локальной кристаллизацией, где узлы сетки представляют собой кристаллическую фазу. Однако тот факт, что протяженность фазовых образований очень мала и мало количество их, такая система по своим основным свойствам не отличается от студней первого типа с химическими связями. Кстати, следует заметить, что хорошо кристаллизующиеся в растворе полимеры на промежуточной стадии процесса кристаллизации показывают свойства систем с локальной кристаллизацией и только при далеко зашедшем процессе они становятся явно гетерогенными и скорее сходны с пастами, чем со студнями. Это и определяет их промежуточное положение на приведенной схеме.

Можно указать также на такие случаи возникновения гетерофазных систем, как спивка полимера в растворе. При достижении определенной частоты химических спивок может оказаться, что объем растворителя пре-вышает равновесный объем набухания возникшей сплошной системы. Тогда часть жидкости отделяется в виде самостоятельной фазы и вся система приобретает внешний вид студня второго типа (микросинерезис). Однако в этом случае открытая система пор обеспечивает достаточно быстрое разделение свободной жидкости и набухшего полимера.

Предлагаемая классификация систем полимер — низкомолекулярная жидкость, естественно, нуждается в уточнениях. Тем не менее представляется, что и в настоящем виде она позволяет более объективно оценить отдельные подтипы систем и хотя бы частично устранить ту неопределенность, которая существует в настоящее время в этой области.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
13 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Высокомолек. соед., 8, 1984, 1966.
2. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
3. Н. Маркина, К. А. Поспелова, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 109, 1156, 1956; Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 20, 527, 645, 1958.