

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СТУДНЕЙ

М. М. Иовлева, С. П. Папков

Систематизированы электронно-микроскопические данные для группы студней с незавершенным фазовым разделением и предложена классификация этой группы с учетом особенностей структурно-морфологических картин.

В схеме, классифицирующей системы полимер — растворитель по физическому состоянию [1], наиболее богат группами класс студней. В частности только группа студней с незавершенным разделением фаз включает в себя несколько разновидностей систем: системы, застудневающие при изменении состава растворителя; студни, получающиеся в результате изменения состава полимера; системы, образующие студни при изменении температуры.

В соответствии с этим можно предполагать, что и структурно-морфологические картины полимерных студней будут характеризоваться определенным разнообразием.

Имеющиеся в настоящее время результаты электронно-микроскопического исследования студней [2—10] подтверждают это предположение, хотя они еще не охватывают всех возможных типичных случаев застудневания. При этом наиболее подробно изучены структурные особенности студней с незавершенным фазовым разделением. Данные этих исследований, как нам представляется, могут быть в известной степени систематизированы, и все полученные структурно-морфологические картины для указанных студней можно свести к нескольким типовым картинам.

Рассмотрим подробнее эти типовые структурно-морфологические картины, преимущественно для студней с общей концентрацией 2—5 %.

В студнях, возникающих при изменении состава растворителя, наблюдается, как правило, отчетливо выраженная сетчатая структура. Варианты этой структуры многочисленны. Некоторые из них, в частности, относящиеся к студням полимеров, применяемых в производстве волокон, представлены на рис. 1. Препарирование и просмотр студней производили по ранее описанной методике [2].

Как видно из рис. 1, сетчатая структура представляет собой переплетение анизодиаметрических элементов, причем размеры ячеек могут в значительной степени изменяться даже в пределах одного объекта. Наряду с анизодиаметрическими элементами видны утолщения, имеющие часто форму, близкую к сферической. Равномерность (совершенство) сетчатой структуры изменяется в широких пределах, особенно под влиянием типа осадителя.

Помимо систем, приведенных на рис. 1, сетчатая структура характерна для целого ряда других систем: динитрат целлюлозы — ацетон — вода, поликарилонитрил — ДМФА — вода, полисульфонамид — ДМАА — вода, же-

латина — вода — ацетон [5], поли-*m*-фениленизофтalamид — ДМФА — глицерин.

В некоторых системах, застудневающих также при изменении состава растворителя, наблюдается структура, которую трудно определить однозначно, ее можно отнести либо к плохо разрешаемой сетчатой, либо — к зернистой структуре (рис. 2). Такую картину демонстрируют в большинстве случаев студни на основе жесткоцепных полiamидов, в том числе поли-*n*-фенилентерефталамид — серная кислота — вода.

Описанные структурно-морфологические картины можно объяснить, используя основные положения представлений о механизме возникновения студней как двухфазных систем.

Когда речь идет о распаде нестабильного раствора на фазы, то этот процесс можно схематически представить как постепенное разрастание зародышей одной из фаз, равномерно распределенных в матрице нестабильного раствора. Такое предположение вполне естественно, поскольку вероятность флюктуаций, превышающих критические размеры зародышей, и условия диффузии молекул из неравновесного раствора к возникшим фазовым частицам не могут быть одинаковыми для обеих фаз. Для полимерных систем справедливо предположить рост той фазы, которая состоит главным образом из низкоконцентрированного компонента. В этом случае неравновесный раствор, являющийся непрерывной средой, обогащается полимером и переходит постепенно по составу во вторую равновесную фазу, концентрированную по полимеру и образующую матрицу (пространственный остов) студня. Но схема, согласно которой студень должен иметь ячеистую структуру с одинаковыми по размеру ячейками и равномерно распределенными прослойками матричной фазы, представляет идеализированный процесс.

В реальных полимерных системах процесс осложняется прежде всего неравномерным распределением и неодновременным появлением зародышей новой фазы. В результате этого в застудневающей системе появляются локальные внутренние напряжения, которые часто оказываются настолько значительными, что приводят к частичному разрушению «прослоек» матричной фазы и объединению участков низкоконцентрированной по полимеру фазы вплоть до образования некоторого количества открытых пор и синерезиса. Если вязкость неравновесного раствора, постепенно переходящего в равновесную матричную фазу, не очень высока, то эта фаза вследствие деформации под влиянием внутренних напряжений частично превращается в «тяжи» и анизодиаметрические «перемычки» между отдельными элементами остова студня. Иногда оборванные тяжи под влиянием сил межфазного натяжения успевают частично глобулизоваться в местах обрыва, и в структуре студня наряду с анизодиаметрическими элементами наблюдаются сферические образования. В описываемых студнях скопления низковязкой фазы оказываются достаточно большими. Так возникает грубая сетчатая структура студня. Подобную структуру студней можно скорее назвать вторичной, если под первичной понимать структуру, возникающую в результате разрастания зародышей новой фазы без вмешательства внутренних напряжений, искажающих характер и размеры элементов матричной структуры.

Очевидно могут существовать различные варианты структуры двухфазных студней, определяемые соотношением скорости возникновения зародышей новой фазы и скорости нарастания вязкости матричной фазы. Если представить себе случай быстрого возникновения большого числа зародышей новой фазы и быстрого нарастания вязкости матричной фазы, то следует ожидать, что деформационные процессы под влиянием внутренних напряжений не успеют развиться до значительных масштабов, и конечная структура студня будет состоять из большого числа очень малых по размеру элементов, недостаточно полное разрешение которых в электронном микроскопе может создавать впечатление зернистой структуры.

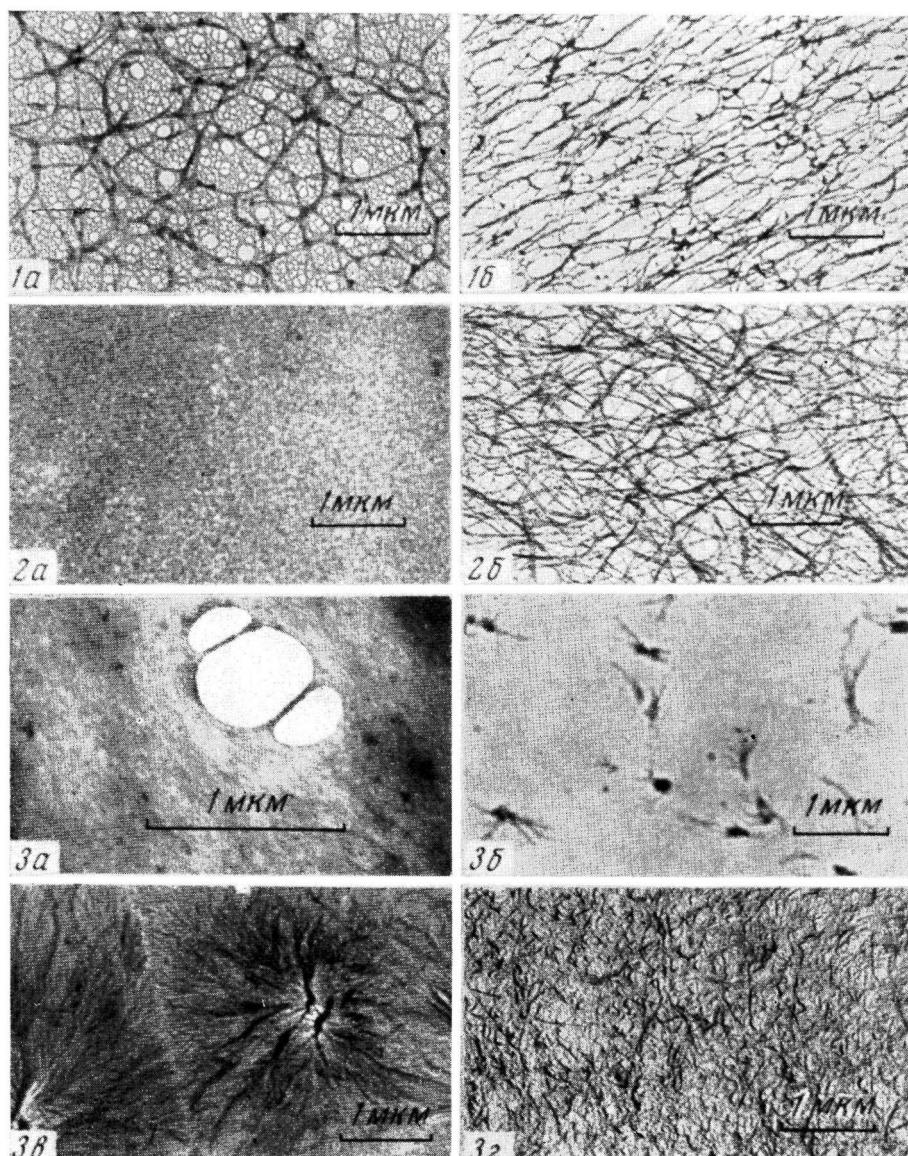


Рис. 1. Электронные микрофотографии: *а* – студень, полученный из 0,4%-ного раствора ксантогената целлюлозы в щелочи (вискозы), осадитель – водный 0,5%-ный раствор серной кислоты и 0,01% сульфата цинка; *б* – вискозный студень, 0,4% полимера, застудневание под действием водного раствора серной кислоты (0,25%), сульфата цинка (0,005%), формальдегида (2%)

Рис. 2. Электронные микрофотографии 2%-ного студня полип-*n*-бензамида в ДМАА. Осадители – вода (*а*) и ацетон (*б*)

Рис. 3. Электронные микрофотографии 2%-ных студней ДАЦ (при ускоряющем напряжении 6 кВ) (*а*); ПЭТФ (*б*); ПКА (*в*) и ТАЦ (*г*) в бензиловом спирте

Следует отметить, что рассмотренные варианты структуры могут возникать как в случае кристаллизующихся, так и аморфных полимеров. Отсутствие существенного различия в морфологической картине кристаллизующихся и аморфных полимеров, вероятно, обусловлено тем, что фазовый распад первоначально приводит к появлению аморфных фазовых образований, а затем уже имеет место кристаллизация [11], при этом может и не быть видимых морфологических изменений.

Своеобразную картину можно наблюдать, если раствор, из которого формируется студень, способен к самопроизвольному упорядочению подобно растворам поли- γ -бензил- α -глутамата (появление жидкокристаллического состояния). Примеры таких студней в области волокон стали известны недавно. В частности это относится к системе поли- n -бензамида — ДМАА — ацетон (рис. 2, б). Эту картину можно рассматривать как разновидность сетчатой структуры, составляющие которой имеют вид очень длинных лент или нитей. Обращает на себя внимание отсутствие утолщений, о которых говорилось при обсуждении рис. 1.

Из вышеизложенного следует, что системы, застудневающие при изменении состава растворителя, характеризуются сетчатой структурой, имеющей несколько разновидностей.

Другой тип структурно-морфологической картины появляется для подгруппы систем, застудневающих при изменении температуры. Этот тип можно назвать псевдогомогенным. Электронно-микроскопический снимок такого типа структуры характеризуется совершенно гомогенным однородным «бесструктурным» полем. Однако такая гомогенность является кажущейся: в условиях, обеспечивающих повышение контраста, например, за счет снижения ускоряющего напряжения в электронном микроскопе [12] удается зафиксировать субмикрогетерогенную картину (рис. 3, а). Гетерогенность выражена довольно слабо, тем не менее надежно прослеживается равномерное чередование светлых и темных участков размером 150–200 Å. Такая структурная картина наблюдается для студней диацетата целлюлозы (ДАЦ) в бензиловом спирте, желатины в воде, атактического ПВХ в хлорбензоле. Указанные студни образуются из растворов в результате понижения температуры. Полимеры, участвующие в образовании студней, являются преимущественно нерегулярными и в обычных условиях не кристаллизуются или кристаллизуются крайне медленно. Подобная структурная картина обнаруживается и в системе ксантогенат целлюлозы — едкий натрий — вода, если застудневание происходит в результате постепенного самопроизвольного изменения состава полимера (омывание ксантогената целлюлозы).

Если исходить из общих положений, которые обсуждались выше в связи с выяснением причин образования сетчатой структуры, то можно предположить, что псевдогомогенная структура возникает в тех случаях, когда скорости нарастания вязкости матрицы очень малы, т. е. при растянутом во времени процессе разделения системы на две фазы. В этих условиях внутренние напряжения успевают рассасываться, и матричная фаза не претерпевает разрушения и деформации своих элементов. При электронно-микроскопическом исследовании в обычных условиях такие объекты кажутся гомогенными из-за малых различий в электронных плотностях и равномерного распределения фазовых частиц.

Тип псевдогомогенной структуры возникает в неравновесных системах с малым различием химических потенциалов компонентов в новой фазе и в неравновесном растворе. Обычно это имеет место при застудневании в результате не очень резких изменений температуры или постепенного изменения состава полимера, но, как правило, не наблюдается при застудневании вследствие резкого изменения состава растворителя (добавление осадителей), где изменение свободной энергии системы очень велико и появляются процессы, приводящие к вторичным структурам.

Псевдогомогенную структуру можно наблюдать и в случае термообра-

тимых студней медленно кристаллизующихся полимеров: поливинилового спирта (ПВС) в ДМФА, полизилентерефталата (ПЭТФ) в бензиловом спирте. Но для этих студней можно подобрать такие условия (например, длительное выдерживание студня ПВС при 20–25°, прогрев раствора ПЭТФ в бензиловом спирте при 150–160°), при которых в псевдогомогенной картине начинают появляться структурные элементы, обусловленные способностью полимеров кристаллизоваться (рис. 3, б).

Если полимер имеет достаточно большую скорость кристаллизации, как например в случае поликарбамида (ПКА) (150 мкм/мин [13]), то студень превращается в пасту, а структура его представляет собой набор сферолитов (рис. 3, в). Возникновение этого типа структуры студней, который может быть назван сферолитным, обусловлено тем, что в системе происходит с сопоставимыми скоростями установление одновременно аморфного и кристаллического равновесия. В качестве другого варианта структурно-морфологической картины систем, относящихся согласно классификации по физическому состоянию [1] к системам с незавершенной кристаллизацией, можно привести электронно-микроскопический снимок студня триацетата целлюлозы (ТАЦ) в бензиловом спирте (рис. 3, г).

Таким образом, рассмотрение электронно-микроскопических данных по группе двухфазных студней показывает, что структурно-морфологические картины этих студней можно свести в основном к трем типам: сетчатому, псевдогомогенному, сферолитному.

Естественно, что эти морфологические типы студней являются крайними примерами и в ряде случаев можно наблюдать смешанные структурные картины, отражающие взаимный переход между указанными типами.

Предлагаемая классификация имеет сугубо предварительный характер. Необходимы дальнейшие исследования не только двухфазных систем, которые были предметом обсуждения в настоящей работе, в частности в более широком интервале концентраций, но и систем, относящихся к молекулярно-сетчатым студням (студни с локальной кристаллизацией полимеров; набухшие, химически спищие полимеры и другие). Эта последняя группа систем может быть отнесена к однофазным системам и поэтому, как правило, должна быть гомогенна по своему строению, если не учитывать возникновения флуктуационных надмолекулярных образований. Однако и в этом случае реальные системы в процессе студнеобразования также могут находиться в неравновесном состоянии, что должно отразиться на их морфологии.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut искусственного волокна

Поступила в редакцию
12 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Высокомолек. соед., А16, 534, 1974.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
3. В. А. Каргин, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, Т. А. Корецкая, Т. И. Соловьева, Докл. АН СССР, 155, 1171, 1964.
4. В. А. Евтушенко, Г. В. Варфоломеева, Высокомолек. соед., 5, 1867, 1963; Коллоидн. ж., 28, 504, 1966.
5. W. Theimer, Z. Naturforsch., b15, 346, 1960.
6. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Е. М. Белавцева, В. Б. Тостогузов, И. И. Мальцева, Высокомолек. соед., Б10, 640, 1968.
7. И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Е. М. Белавцева, Высокомолек. соед., Б14, 204, 1972.
8. G. Kanig, H. Karge, J. Colloid and Interface Sci., 21, 649, 1966.
9. Л. Н. Верхотина, Е. Н. Губенкова, Л. С. Гембицкий, Высокомолек. соед., Б13, 625, 1971.
10. A. Gröbe, J. H. Gensrich, Faserforsch. und Textiltechn., 20, 118, 425, 1969; 21, 67, 1970.
11. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, Успехи химии, 24, 249, 1955.
12. С. П. Папков, Ю. Ф. Шетнев, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 720, 1971.
13. J. Voop, G. Challal, D. W. Van Krevelen, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1791, 1968.