

УДК 541.64 : 532.77

**О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

Папков С. П.

Обзор

В обзоре изложены современное состояние и проблемы дальнейшего изучения строения и свойств концентрированных растворов полимеров. Особое внимание уделено фазовым превращениям в этих растворах и в частности морфологическим особенностям и свойствам полимеров, выделяемых при осаждении из раствора, образованию жидкокристаллического состояния для растворов жестко- и полужесткоцепенных полимеров, возникновению в концентрированных растворах для некоторых полимерных систем кристаллосольватных образований.

В начале этого столетия удельный вес работ в области растворов полимеров был весьма значительным, что объяснялось преобладанием среди высокомолекулярных соединений преимущественно не плавящихся без разложения природных веществ (целлюлоза, белки, крахмал и другие). После появления и широкого развития процессов получения синтетических полимеров, которые перерабатываются в изделия главным образом через расплав или размягчение состояние, т. е. наиболее экономичным и технологичным путем, внимание к растворам полимеров значительно снизилось. Однако это преимущество большинства синтетических полимеров оказалось определенным недостатком в других отношениях. В частности, с появлением новых запросов современной техники к устойчивости механических свойств при повышенных температурах легко размягчающиеся полимеры оказались непригодными. В то же время термостойкие полимеры имеют температуру плавления выше 400–500° и не могут быть переработаны через расплав из-за быстрого термического распада в области этих температур. Чтобы избежать нежелательных явлений деструкции, приходится во многих случаях прибегать к формированию изделий (волокон, пленок и т. п.) из растворов полимеров.

Это вновь вызвало интерес к изучению растворов. Мы не будем касаться здесь специфической области разбавленных растворов, которые изучаются преимущественно с целью установления молекулярных характеристик полимеров, таких, как молекулярные массы, конформация макромолекул и т. д. Задача перевода полимера в раствор заключается при этом в таком разбавлении полимера, которое позволяет исследовать индивидуальные макромолекулы, исключив по возможности взаимодействие их между собою. Нас же интересуют преимущественно умеренно концентрированные и сверхконцентрированные растворы полимеров и взаимодействие макромолекул между собою и с растворителем.

Умеренно концентрированные растворы с концентрацией в пределах от 3 до 20–30% используются при переработке полимеров в волокна, пленки, в качестве клеев, загустителей и подобных материалов. К сверхконцентрированным растворам относятся пластифицированные полимеры. Существенное практическое значение имеют также системы, которые

можно причислить к растворам: набухшие в растворителях сетчатые полимеры или природные полимеры, содержащие большое количество воды (в частности, пищевые продукты, целлюлозные материалы). Даже это краткое перечисление областей использования концентрированных растворов полимеров свидетельствует о важности изучения их.

Наиболее существенные задачи в области изучения концентрированных растворов полимеров заключаются в рассмотрении состояния полимера в растворе и в анализе фазовых переходов, связанных с растворением полимеров, с выделением их из растворенного состояния в виде аморфных или кристаллических осадков, с возникновением в растворах жидкокристаллического состояния и с образованием полимерных кристаллосольватов.

В этой последовательности далее будут рассмотрены перечисленные вопросы, причем следует подчеркнуть, что здесь не преследуется задача дать изложение отдельных работ, посвященных концентрированным растворам полимеров, а будет дана оценка некоторых общих проблем в этой области и возможных принципиальных путей их исследования.

Состояние полимеров в концентрированных растворах. Представление о растворах полимеров как о системах, подчиняющихся правилу фаз и в принципе не отличающихся от смесей низкомолекулярных веществ, пришло на смену господствовавшей до 30-х годов концепции, которая рассматривала полимерные системы как коллоиды. Принципиальное доказательство молекулярной дисперсности полимеров в растворах [1–5] дало основание в дальнейшем для построения количественных теорий равновесия с образованием аморфных фаз путем применения методов статистической термодинамики [6, 7]. Вслед за этим принципы фазового равновесия были распространены на системы с кристаллизующимися полимерами [8], в которых сосуществуют молекулярно-дисперсный раствор и кристаллиты полимера.

Как это обычно бывает при резком изменении принципиальных подходов к теории того или иного явления, успехи в объяснении поведения растворов с точки зрения их молекулярной дисперсности на первых порах отодвинули на задний план специфику этих растворов, отличающую их в некоторых отношениях от низкомолекулярных систем.

Между тем эта специфика оказывается существенной при анализе поведения растворов, особенно в области высоких концентраций полимера. Она обусловлена высокой молекулярной массой полимера, полимолекулярностью реальных полимерных систем, малыми скоростями релаксационных и диффузионных процессов, что вытекает из высоких молекулярных масс полимера, и своеобразием морфологии полимеров, выделяемых из растворенного состояния.

Развитие химии и физики полимеров, в частности разработка представлений о конформационных превращениях в макромолекулах [9, 10], способствовали выяснению многих свойств, характерных не только для твердых полимеров, но и для их концентрированных растворов. Однако и здесь остается еще ряд вопросов, подлежащих уточнению. Это относится, например, к оценке того, в какой степени конформация макромолекул, характерная для разбавленных растворов, где взаимодействие их между собою слабо проявляется, сохраняется при концентрировании раствора и при полном переходе к чистому полимеру.

Важным моментом в исследовании строения концентрированных растворов полимеров явилось выдвижение представления о возникновении в них надмолекулярных образований. Гипотеза о «пачечной» структуре растворов полимеров, выдвинутая Каргиным, Китайгородским и Слонимским [11], явилась закономерным распространением на растворы полимеров представлений о флюктуационных образованиях, которые в низкомолекулярных системах проявляются в виде роев и сиботактических групп. Особенность полимеров, как отмечали авторы, заключается в данном слу-

чае в том, что период «жизни» таких образований более продолжителен, чем у низкомолекулярных жидкостей. Ряд особенностей полимерных систем, в том числе и концентрированных растворов их, достаточно успешно может быть объяснен возникновением подобных образований.

К сожалению, правильная общая идея о надмолекулярных образованиях в полимерных системах при ее некритическом использовании в некоторых работах была доведена до крайности, в том числе до принятия устойчивой границы между такими ассоциатами и средой. В действительности переход от подобных образований к среде не может быть устойчивой границей, подобной границе раздела двух фаз, что вытекает из самой природы этих образований, как флуктуационных. В зависимости от того, какие процессы — быстро или медленно протекающие — используются при исследовании надмолекулярных образований в полимерных системах, можно или нельзя фиксировать наличие таких ассоциатов. Тем более нельзя приписывать флуктуационным образованиям свойства частиц с устойчивой поверхностью раздела. Если ассоциат как целое медленно распадается (как, впрочем, и медленно образуется), то это не означает, что сегментальная подвижность макромолекул, находящихся в поверхностных слоях такого ассоциата, будет отличаться от сегментальной подвижности изолированной макромолекулы. И в том и в другом случае времена релаксации сегментов будут лежать в пределах 10^{-8} — 10^{-10} с, т. е. будут сопоставимы со временами релаксации молекул низкомолекулярных веществ со сходной молекулярной массой. До тех пор, пока нет причин для выделения новой фазы, переходный слой от ассоциата к среде не может рассматриваться как физическая граница раздела, на которой могли бы разыгрываться, в частности, адсорбционные процессы.

Что касается жесткоцепных полимеров, у которых очень велик сегмент Куна, то для них в умеренно концентрированных растворах возникают иные явления образования устойчивых агрегатов, связанные уже с фазовыми превращениями (см. раздел о жидкокристаллическом состоянии полимеров).

Проходящие иногда дискуссии о правомерности или неправомерности представлений о надмолекулярных образованиях основаны или на игнорировании флуктуационных образований, или на попытках приписать этим образованиям фазовую границу раздела со средой.

Задача дальнейших исследований в области состояния полимеров в концентрированных растворах заключается в частности в том, чтобы правильно оценить среднестатистические размеры и временную устойчивость флуктуационных образований в зависимости от концентрации и типа компонентов раствора, а также возможное влияние их на поведение растворов, особенно в определении реологических свойств.

Здесь следует отметить еще одну причину неправильной интерпретации вопроса о надмолекулярных образованиях в полимерах. В тех случаях, когда речь идет о фазовых превращениях в этих системах и выделении новой фазы с субмикроскопическим размером ее частиц, возникновение таких надмолекулярных образований естественно связано с появлением устойчивой (фазовой) границы раздела. Но подобные фазовые образования как кристаллического, так и аморфного характера нельзя смешивать с надмолекулярными образованиями флуктуационного типа, имеющими место в однофазном растворе вдали от критических условий фазового распада. Короче говоря, фазовые и флуктуационные образования не могут быть объединены в одну группу надмолекулярных образований, что иногда делается даже в учебных пособиях и монографиях.

Отметим, кстати, что экспериментальная констатация флуктуаций в полимерных системах чрезвычайно сложна. Об этом можно судить по той дискуссии, которая возникла вокруг известных работ Йеха [12, 13] по строению аморфных полимеров.

Растворение полимеров. Из особенностей поведения системы полимер — растворитель следует специально отметить своеобразие процессов растворения при получении концентрированных растворов. Высокая молекулярная масса полимера обусловливает малые скорости диффузии макромолекул, и поэтому процесс растворения полимеров протекает преимущественно путем проникновения молекул растворителя в толщу полимерного образца. Поэтому иногда условно обозначают растворение полимера как неограниченное набухание его в растворителе, хотя истинное набухание до перехода полимера в вязкотекучее состояние не превышает, как правило, двукратного объема от исходного объема полимера.

В области исследования процессов растворения полимеров (что имеет важное практическое значение) остаются мало изученными два момента. Первый из них относится к установлению связи между скоростью диффузионного проникновения растворителя и теми градиентами сдвиговых усилий, при которых образовавшийся на поверхности образца полимера вязкий слой раствора может быть увлечен протекающим над поверхностью потоком растворителя. Хотя этот вопрос имеет узкоприкладное, технологическое значение, тем не менее теоретически он чрезвычайно слабо разработан, если не считать работ Юберрейтера и Асмуссена [14], имеющих по преимуществу качественный характер.

Другой момент касается соотношения механизмов проникновения растворителя в реальные полимерные материалы. Один механизм, о котором говорилось выше, заключается в диффузионном проникновении молекул растворителя в толщу полимерного образца. Этот процесс очень медленный, поскольку коэффициент диффузии растворителя обычно лежит в пределах 10^{-5} — $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Только относительно тонкие пленки или малые по размеру частицы полимера могут быть переведены в раствор за конечные сроки, сопоставимые с разумным временем проведения технологической операции. Однако здесь на помощь приходит то обстоятельство, что, как правило, промышленные образцы полимеров обладают более или менее развитой пористостью. Это позволяет реализовать другой механизм проникновения растворителя в толщу полимерного материала, а именно механизм капиллярного транспорта. Скорости капиллярного проникновения несопоставимо (на много десятичных порядков) выше скорости молекуллярной диффузии. Вследствие этого путем диффузии растворителю остается преодолеть лишь тонкие межкапиллярные пространства.

Задача технологов при получении полимеров, подлежащих в дальнейшем переработке через растворы, заключается в том, чтобы исходный полимер имел по возможности не только малые размеры частиц, но и особенно высокоразвитую пористую структуру. Это достигается преимущественно осаждением полимера при синтезе или по завершении синтеза полимера введением в систему нерастворителей. О морфологии осажденного полимера будет сказано в следующем разделе обзора. Здесь же отметим, что любые процессы, приводящие к оплавлению поверхности частиц полимера, или другие операции, вызывающие «закупорку» пор этих частиц, приводят к исключительно резкому замедлению процессов растворения. Например, при высоких температурах сушки целлюлозных материалов (что приводит к перекрытию пор тонкими пленками растворимых при повышенной температуре низкомолекулярных фракций целлюлозы) резко снижаются скорости проникновения этирифицирующего целлюлозу реагента [4, 15]. За заданное время степень этирификации для образцов целлюлозы, высушенных при высокой температуре, оказывается в несколько раз ниже, чем у образцов, у которых влагу удаляли последовательными обработками жидкостями, растворяющими воду и не растворяющими низкомолекулярные фракции целлюлозы. Это явление хорошо известно в технологии химической переработки целлюлозы и вызвало разработку ряда дополнительных операций, известных как «активация» целлюлозы [16].

Аналогичный эффект широко известен и для случая растворения же-

латины и животного клея. Если погрузить плитку твердого животного клея непосредственно в горячую воду, то практически не удается дождаться полного растворения материала из-за того, что на поверхности образуется монолитный слой концентрированного раствора, через который вода может проникнуть только путем молекулярной диффузии.

В связи с соотношением капиллярного и диффузионного транспорта низкомолекулярных веществ через полимеры укажем на одну особенность интенсивно разрабатываемых в настоящее время пленочных материалов на основе ацетата целлюлозы для обратного осмоса [17]. Обратный осмос основан, как известно, на диффузионном проникновении жидкостей через тонкие мембранны под давлением, превосходящим осмотическое давление разделяемого раствора, например солевого раствора при обессоливании воды. Скорость проникновения растворителя, отделяемого от растворенных веществ (при обессоливании воды — скорость проникновения воды), пропорциональна произведению растворимости жидкости в полимере на коэффициент диффузии ее молекул через полимер. Из-за низких величин коэффициента диффузии необходимо использовать для этой цели очень тонкие мембранны. Но такие мембранны не выдерживают развивающихся механических нагрузок. Поэтому используют пленки с такой структурой, что поверхностный (собственно разделительный) слой, гомогенный по своему строению, т. е. не содержащий пор, лежит на более толстом слое того же ацетата целлюлозы, но имеющем достаточно широкий набор пор по размерам.

Принцип получения такой двухслойной пленки заключается в следующем. Раствор полимера в летучем растворителе, нанесенный на какую-либо подложку, выдерживают некоторое время в открытом виде, давая испариться части растворителя с открытой поверхности. При этом образуется тонкий уплотненный слой высококонцентрированного раствора полимера. Далее следует обработка осадителем, в результате чего нижний слой пленки с более низкой концентрацией полимера образует пористую систему, а тонкий верхний слой оказывается монолитным (непористым). Подвод солевого раствора при обратном осмосе к тонкому разделительному слою происходит через толстый (механически прочный) слой путем капиллярного транспорта, а разделение компонентов обессоливаемого раствора — через тонкий слой по диффузионному механизму.

К сожалению, ни проблема пористости реальных полимеров на очень тонком уровне, ни связанная с ней проблема растворения полимеров или проникновения через них низкомолекулярных веществ не нашли еще должного отражения в теоретических исследованиях. Построение соответствующих технологий основывается преимущественно на эмпирическом подборе параметров получения таких полимерных материалов. Если морфологические особенности получаемых при синтезе полимеров не играют существенной роли при переработке полимеров через расплав или размягченное состояние, то при переработке полимеров через растворы они оказываются во многих случаях определяющими. Некоторые замечания о морфологии осажденного из раствора полимера будут сделаны в следующем разделе обзора.

Осаждение полимеров из растворов. В настоящее время достаточно подробно исследованы теоретические основы фазовых равновесий в системе полимер — растворитель. Применение топологического анализа диаграмм состояния этих систем [4], непосредственный вывод аналитических уравнений равновесия в этих системах на основе статистической термодинамики [6, 7], использование классической термодинамики [18] и разработка идей термодинамики неравновесных систем, включая принципы термокинетики [19, 20], привели к созданию достаточно полного представления о таких системах. Формализованное описание непосредственно диаграмм фазового равновесия проведено недавно Конингсвельдом [21]. На основании этих работ были установлены принципы распада однофазного раствора

ра полимера на сосуществующие равновесные фазы при переходе через верхнюю критическую температуру смешения (совместимости), нижнюю критическую температуру смешения, открытую Роулинсоном [22], и вторую нижнюю критическую температуру, характерную для некоторых систем и обусловленную распадом водородных связей при повышенной температуре.

Анализ двухкомпонентных систем был перенесен затем на трехкомпонентные системы как типа полимер – растворитель 1 – растворитель 2, так и типа полимер 1 – полимер 2 – растворитель, хотя для последнего типа систем остается еще ряд проблем, подлежащих дальнейшему изучению, начало которому было положено в более ранних работах (см., например, [23]) и частично суммированных в ряде обзоров (см., например, [24]). Тем не менее общие принципы равновесия в трехкомпонентных системах можно считать установленными.

Значительно сложнее обстоит дело с исследованием морфологии осажденного из раствора полимера, хотя многие и часто наиболее важные свойства полимерных материалов, получаемых через стадию растворенного состояния полимера, определяются именно их морфологией, возникающей при выделении из раствора. При переходе однофазной системы в двухфазную (что качественно и условно определяется, как осаждение полимера) возникают самые разнообразные формы фазы, содержащей основное количество полимера. Эти морфологические особенности включают в себя: 1) капли полимерной фазы, приобретающие сферическую форму из-за наличия межфазного поверхностного натяжения и относительно невысокой вязкости этой фазы; 2) дисперсный (хлопьевидный) осадок высококонцентрированной фазы, имеющей из-за высокой концентрации свойства твердого тела вследствие близости к застеклованному состоянию; 3) непрерывную пространственную сетку, образованную выделившейся полимерной фазой при больших общих концентрациях полимера в исходном растворе, причем в эту пространственную сетку включены изолированные участки низкоконцентрированной по полимеру фазы, что приводит к возникновению студнеобразных систем, показывающих явления синерезиса. В ряде случаев распад на сосуществующие аморфные фазы сопровождается медленно проходящим процессом кристаллизации полимера в более концентрированной фазе. Это привносит дальнейшие усложнения морфологической структуры осажденного полимера.

Повторим, что морфологические особенности выделившегося полимера не имеют особого значения при его дальнейшей переработке через расплав, но они оказываются исключительно важными при других технологических приемах переработки полимеров. В частности, это относится к получению химических волокон и пленок из растворов полимеров, к получению пластифицированных полимерных систем, содержащих большие количества пластификатора (например, поливинилхлоридных материалов), к процессам микрокапсуляции веществ в полимерных оболочках, к образованию пленочных покрытий (лаки, краски) из многокомпонентных смесей, содержащих наряду с растворителями инертные разбавители, осаждающие полимеры при улетучивании растворителя, и ко многим другим процессам переработки полимеров через раствор.

Кроме явлений, связанных с пористостью полученных таким образом систем, о чем уже говорилось ранее, дискретность фазовых образований оказывается решающей в определении механических свойств получаемых материалов. Объединение в общее тело этих дискретных фазовых образований, с одной стороны, обусловливает наличие разветвленной пористой системы, полезной в некоторых отношениях, в частности для ускорения пропитывания полимерного материала жидкостями или для проникновения красителей. Но, с другой стороны, эта дискретность приводит к возникновению своеобразных «дефектов» в структуре, резко снижающих прочностные свойства материалов, особенно искусственных волокон. Действитель-

но, даже высокая ориентация полимера в волокне, придающая ему необходимую анизотропию механических свойств, не позволяет достичь прочности, приближающейся к теоретически рассчитанной. Если теоретическая прочность должна превышать 500–1000 кГ/мм², то для большинства искусственных волокон, полученных через раствор, она достигает лишь 30–50 кГ/мм² даже при высоких степенях ориентации. О некоторых путях снижения такой дефектности в структуре волокон будет сказано в следующем разделе обзора. Здесь же отметим, что указанные особенности в морфологии осажденного полимера подлежат подробному изучению, поскольку кроме некоторых общих качественных характеристик этой морфологии, приведенных в литературе [25–27], нет систематического изложения и количественного анализа этой проблемы.

Растворы жесткоцепных полимеров. В последние годы был проявлен большой интерес к концентрированным растворам жесткоцепных полимеров. Этот интерес был стимулирован двумя обстоятельствами. При изучении природных белковых веществ в качестве модельного полимера широко используется поли- γ -бензил-L-глутамат. Вследствие внутримолекулярного взаимодействия амидных групп с образованием водородных связей макромолекулы этого полимера в определенных растворителях переходят из клубка в спираль, придающую им высокую равновесную жесткость. Почти одновременно в поисках термостойких полимеров было обращено внимание на жесткоцепные полиамиды, в которых амидная группа находится у фенильных колец в *пара*-положении. Солинейность связей и сопряжение приводят к тому, что макромолекулы этих полимеров (в частности, поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида) приобретают жесткоцепную конформацию с величинами сегмента Куна, превышающими 400 Å.

Оказалось, что при переходе к концентрированным растворам (5–10%) такие жесткоцепные макромолекулы уже не могут размещаться произвольно в заданном объеме, как это имеет место в случае гибкоцепных полимеров с относительно свободным вращением звеньев вокруг связей, а вынуждены для сохранения минимума свободной энергии приобретать взаимоупорядоченное положение. Такой переход в упорядоченное состояние при достижении некоторой критической концентрации носит характер фазового перехода первого рода, причем возникает жидкокристаллическое (мезофазное) состояние нематической структуры. Общие закономерности возникновения полимерных лиотропных жидкких кристаллов и их основные свойства были описаны в одном из обзоров в данном журнале [28] и в специальной монографии [29]. Поэтому здесь следует остановиться только на некоторых следствиях из образования полимерных жидкокристаллических систем применительно к прикладным проблемам и отметить тенденции в дальнейшем развитии этой области физики и химии полимеров.

Одно из интересных следствий заключается в том, что вследствие возникновения термодинамически равновесного состояния легко достигается и оказывается устойчивой высокая ориентация макромолекул в материалах, получаемых из жидкокристаллических растворов. Это имеет особо важное значение при получении высокопрочных волокон, поскольку прочностные свойства их при одноосной нагрузке в существенной степени определяются степенью ориентации полимера вдоль оси волокна. Такие волокна по степени ориентации превосходят значительно волокна из гибкоцепных полимеров, у которых термодинамически равновесным состоянием является произвольное взаимное расположение макромолекул, и для придания им повышенной ориентации приходится прибегать к созданию больших градиентов скорости при вытягивании с одновременной быстрой фиксацией ориентированного состояния во избежание тепловой разориентации.

Другим, не менее важным обстоятельством является то, что из-за более высокой подвижности жидкокристаллических образований значительно легче происходит монолитизация отдельных жидкокристаллических доменов с возникновением непрерывной структуры. Это существенно отличает такие полимерные материалы от описанных выше образований с дискретными фазовыми частицами в обычных полимерах, слабая монолитизация которых создает в материале дефекты, снижающие прочность. Такое сочетание легкой и устойчивой ориентации с самопроизвольным «заливанием» дефектов структуры приводит к тому, что волокна, полученные из жидкокристаллических полимерных систем, показывают прочность до 350 кГ/мм^2 . Это в значительной степени приближается к теоретически рассчитанным величинам.

Жесткоцепные полиамиды с *пара*-положением фенильных звеньев, а также синтетические аналоги белков типа поли- γ -бензил-*L*-глутамата в настоящее время достаточно подробно изучены экспериментально и теоретически. Однако в области жидкокристаллического состояния полимеров вообще имеется еще много нерешенных вопросов. К ним в первую очередь относится вопрос о возможности перехода в жидкокристаллическое состояние полимеров с промежуточной жесткостью цепи (условно обозначаемых как полужесткоцепные полимеры). Дело в том, что критическая концентрация полимера при переходе в упорядоченное жидкокристаллическое состояние обратно пропорциональна величине сегмента Куна (соответственно персистентной длине) макромолекулы. Для полужесткоцепных полимеров сегмент Куна оценивается в $100\text{--}200 \text{ \AA}$, и расчеты показывают, что переход в самоупорядоченное состояние может быть достигнут при концентрации полимера в растворе порядка 25–50% (по массе). Но при таких высоких концентрациях вязкость раствора часто оказывается настолько высокой, что практически оперировать с ними не представляется возможным. Более того, из-за очень высоких вязкостей трудно или невозможно вообще отчетливо установить различия между истинной анизотропией системы, обусловленной переходом в жидкокристаллическое состояние, и наведенной механическим путем неравновесной анизотропией.

Исследование полужесткоцепных полимеров представляет собою одну из серьезных проблем в области концентрированных растворов полимеров и следует ожидать, что в последующем такие исследования будут описаны в литературе.

Здесь следует отметить, что реализация перехода в жидкокристаллическое состояние возможна следующим путем [30]. При осаждении полимера из раствора происходит распад на две фазы, одна из которых имеет очень высокую концентрацию, превосходящую ту критическую величину, за пределами которой должен произойти переход в мезофазу. Такой переход или частично реализуется или тормозится из-за возникновения застеклованного состояния. Аналогичное положение будет иметь место и при испарении растворителя из раствора полимера с предкритической концентрацией. Из-за стремления к минимуму объема или к минимуму свободной энергии та часть макромолекул, которая не успела перейти в жидкокристаллическое состояние, должна принять неравновесную конформацию с перегибами цепи. Но если образовавшуюся систему подвергнуть расстекловыванию или путем повышения температуры, или при помещении в среду, вызывающую набухание, то произойдет распрямление неравновесно изогнутых макромолекул и переход системы в упорядоченное (мезофазное) состояние.

Действительно, как показывают эксперименты, такое явление наблюдается, например, для производных целлюлозы, относящихся к полужесткоцепным полимерам. Пленки ацетата целлюлозы, предварительно слегка ориентированные, после нагревания или смачивания в водных растворах фенола [31, 32] самопроизвольно удлиняются за счет распрямления макромолекул и перехода системы в жидкокристаллическое состояние.

Не исключено, что явление самоудлинения волокон и пленок целлюлозы при нагревании до температуры стеклования также объясняется таким эффектом (см., например, [33]).

Во всяком случае, в этой области может быть обнаружено много новых явлений, связанных с жидкокристаллическим состоянием, которое до последнего времени вообще не упоминалось в монографиях и курсах по физикохимии полимеров, хотя является самостоятельным фазовым состоянием, отличным от достаточно подробно изученных аморфного и кристаллического состояний.

Упомянем в заключение этого раздела, что для систем с более гибкими цепями, которые в обычных условиях не проявляют мезофазного состояния, последнее может быть в определенных условиях вызвано «искусственным» ожесточением цепей. Теоретические исследования в этом направлении, проведенные Френкелем и сотр. [34], указывают на такую возможность, например при наложении механических полей, что приводит к смещению и трансформации бинодалей на диаграмме состояния в системе полимер – растворитель.

Кстати, возвращаясь в связи с этим к вопросу о надмолекулярных образованиях в аморфных полимерах, отметим, что, как показали исследования Сидоровича и Надежина [35], при небольших растяжениях при отжиге полистирола несколько ниже его температуры стеклования возникают участки нематической мезофазы. Это свидетельствует о том, что образование упорядоченных надмолекулярных структур нефлуктуационного типа возможно только при фазовых переходах (в данном случае при переходе из аморфного состояния в мезофазу).

Выделение кристаллосольватов из растворов полимеров. Не останавливаясь на вопросах обычной кристаллизации полимеров из растворов, что вообще достаточно подробно изучено и описано, отметим кратко новую область фазовых переходов в концентрированных растворах. Речь идет о выделении из таких растворов полимера в виде кристаллосольвата.

Подобно тому, как в случае низкомолекулярных веществ при наличии энергичного взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя возможно возникновение аддитивных соединений, способных выкристаллизовываться с образованием регулярной решетки, включающей строгие молекулярные соотношения обоих компонентов, примером чего могут служить разнообразные кристаллогидраты, следовало ожидать аналогичные явления и для полимеров. Действительно, как показывают наблюдения над полимерами, содержащими группировки типа амидных, в кислотных и аprotонных растворителях происходит образование аддитивных соединений, которые при низких и умеренных температурах способны образовывать кристаллосольваты, выделяемые в виде твердой фазы по обычному равновесию кристалл – насыщенный раствор. При повышении температуры такие кристаллы расплавляются или переходят в новые кристаллосольваты с меньшим содержанием растворителя.

Одно из первых экспериментальных исследований по образованию кристаллосольватов относится к полиоктаметиленбензимидазолу в муравьиной кислоте [36]. Ряд таких образований удалось обнаружить рентгенографически при исследовании поли-*m*-фениленизофталамида в аprotонных растворителях [37]. Для других полимеров, в частности для поли-*n*-фенилентерефталамида, поли-*n*-бензамида и полифенилен-1,3,4-оксадиазола в серной кислоте и для полифениленсульфонамида в диметилацетамиде [38–42] также были обнаружены микроскопическими и рентгенографическими исследованиями образования в виде твердых кристаллосольватов, плавящихся в области температур 60–100°. Отметим, что плавление самих полимеров, не содержащих растворитель, лежит, как правило, выше температуры их интенсивного термического распада (выше 400–550°).

К сожалению, определение точных составов подобных кристаллосольватов осложнено трудностями выделения индивидуальных кристаллитов,

как это вообще характерно для полимерных систем, где в отличие от кристаллизации низкомолекулярных веществ образуется сплошная твердая масса, а не изолированные кристаллы. Тем не менее приближенная оценка по достижении максимальной температуры плавления в зависимости от исходной концентрации полимера (как это характерно для обычного равновесия кристалл — насыщенный раствор) позволяет установить, что отношение элементарное звено полимера : растворитель может достигать 1 : 6.

Следует заметить, что подобные системы приобретают в последнее время кроме теоретического, также и практическое значение. Как уже упоминалось ранее, термостойкие полимеры с жесткими цепями из-за малого вклада в изменение свободной энергии смешения энтропийного члена растворяются преимущественно в растворителях, молекулы которых энергично взаимодействуют с полярными группами полимера.

Один из возможных вариантов диаграммы состояния для таких систем был рассмотрен нами недавно [43]. По-видимому, следует ожидать в этом направлении дальнейших шагов по экспериментальному и теоретическому обследованию явления образования полимерных кристаллосольватов. Заметим также, что предположение об образовании кристаллосольватов позволяет в отдельных случаях более глубоко понять специфику стабильности некоторых концентрированных растворов полимеров, как это было отмечено на примере интересных двойных переходов в студнеобразное состояние растворов полифениленсульфонамида в диметилацетамиде [44].

Не исключено, что многие явления нестабильности концентрированных растворов полимеров во времени также связаны с медленной кристаллизацией с образованием кристаллосольватов.

Заключение

Этот краткий обзор не касается таких вопросов, имеющих важное значение для концентрированных растворов полимеров, как реологические особенности их, релаксационные переходы в сверхконцентрированных растворах (пластифицированные полимеры) и ряд других свойств, связанных преимущественно со взаимодействием макромолекул между собою. Изучение этих свойств и особенностей является по преимуществу предметом механики полимерных систем и нуждается в самостоятельном обзоре. Круг проблем, рассмотренных в настоящем обзоре, относится главным образом к фазовым превращениям в концентрированных растворах.

Суммируя сказанное здесь, можно отметить, что область концентрированных растворов полимеров представляет собою важный раздел общей физикохимии полимеров, имеющей одновременно с теоретическим и большое практическое значение. Наиболее важными задачами дальнейших исследований в этой области являются:

- 1) уточнение представлений о состоянии полимеров в растворах и в частности о лабильном равновесии между одиночными макромолекулами и их ассоциатами;
- 2) изучение закономерностей, связанных с растворением полимеров при получении концентрированных растворов, и особенно соотношения между различными механизмами проникновения растворителя в частицы полимера (капиллярный транспорт и молекулярная диффузия);
- 3) рассмотрение процессов выделения полимеров из концентрированных растворов в результате изменения растворяющей способности среды и определение морфологических форм, возникающих при этом гетерофазных систем, что определяет многие свойства готовых полимерных материалов;
- 4) разработка теоретических основ перехода системы полимер — растворитель в жидкокристаллическое состояние, особенно для мало изученной группы полужесткоденных полимеров;

5) анализ условий возникновения, состава и свойств полимерных кристаллосольватов, выделяющихся из концентрированных растворов некоторых полимеров в активных растворителях.

Из этого, далеко еще не полного перечисления вопросов физикохимии концентрированных растворов полимеров видно, что эта область, значительная по объему и интересная по содержанию, подлежит дальнейшей интенсивной разработке.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
25 III 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, З. А. Роговин, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 10, 156, 1937.
2. С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 10, 607, 1937.
3. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 13, 206, 1939.
4. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
5. J. N. Brönstedt, K. Volkwarz, C. r. Lab. Carlsberg, 82, 99, 1938.
6. M. L. Huggins, J. Phys. Chem., 46, 151, 1942.
7. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51, 1942.
8. R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., 42, 10, 1946.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, «Наука», 1959.
10. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
11. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
12. G. S. Y. Yeh, J. Macromolek. Sci., Phys. Ed., B6, 451, 1972.
13. G. S. Y. Yeh, J. Macromolek. Sci., Phys. Ed., B6, 465, 1972.
14. K. Ueberreiter, P. Astmussen, J. Polymer Sci., 57, 187, 1962.
15. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972.
16. Н. И. Кленкова, Структура и реакционная способность целлюлозы, «Химия», 1976.
17. Технологические процессы с применением мембран, под ред. Р. Е. Лейск и С. Лей, «Мир», 1976.
18. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978.
19. I. Prigogine, Internat. Quantum. Chem. Symp., 1975, № 9, 443.
20. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, В кн. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 229.
21. R. Koningsveld, Brit. Polymer J., 7, 435, 1975.
22. J. S. Rowlinson, P. J. Freeman, Pure Appl. Chem., 2, 329, 1961.
23. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2144, 1956.
24. В. Н. Кулезинев, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974.
25. С. П. Папков, Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон, «Химия», 1972.
26. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
27. М. М. Иовлева, Докторская диссертация, МГУ, 1974.
28. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1978.
29. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1978.
30. S. P. Papkov, In: Contemporery Topics in Polymer Science, v. 2, N. Y., 1977, p. 97.
31. T. G. Majory, H. J. Wellard, Simposio internazionale di chimica macromolecolare, Roma, 1955, p. 354.
32. Н. Г. Бельникович, Л. С. Болотникова, Л. Н. Крамаренко, Н. И. Наймарк, А. К. Хрипунов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б20, 37, 1978.
33. А. Т. Калашник, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б18, 455, 1976.
34. Г. К. Ельяшевич, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б21, 920, 1979.
35. Ю. С. Надежин, Кандидатская диссертация, ИВС АН СССР, 1979.
36. С. Я. Френкель, Дополнения к кн. Ф. Джейл «Полимерные монокристаллы», «Химия», 1968, стр. 496.
37. Ю. А. Толкачев, О. П. Фиалковский, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., Б18, 563, 1976.
38. Г. Е. Прозорова, А. К. Диброва, А. Т. Калашник, Л. П. Милькова, А. М. Щегинин, М. М. Иовлева, С. П. Папков, Химич. волокна, 1976, № 5, 38.
39. С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Н. А. Иванова, И. Н. Андреева, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., А20, 658, 1978.
40. В. А. Платонов, Кандидатская диссертация, ВНИИВ, 1978.
41. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Н. А. Иванова, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, З. С. Ханин, А. В. Волохина, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б21, 351, 1979.

42. *М. М. Иовлева, В. Н. Смирнова, З. С. Ханин, А. В. Волохина, С. П. Папков*, Высокомолек. соед., в печати.
43. *С. П. Папков*, Высокомолек. соед., *Б21*, 787, 1979.
44. *С. П. Папков, А. К. Диброва*, Высокомолек. соед., *А20*, 1962, 1978.
-

SOME PROBLEMS OF STUDY OF CONCENTRATED POLYMER SOLUTIONS

Papkov S. P.

Summary

The modern state and the problems of further study of structure and properties of concentrated polymer solutions have been given an account in the review. Attention was especially paid to the phase transformations in these solutions and, in particular, to the morphological structure features and properties of polymers isolated by precipitation from a solution, to the formation of a liquid-crystalline state for the solutions of rigid- and semirigid-chain polymers, and to the rise of crystall-solvate complexes in concentrated solutions for some polymeric systems.
