

УДК 678.01 : 53

## О КЛАССИФИКАЦИИ СИСТЕМ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ

*С. П. Папков, С. Г. Ефимова*

Накопившиеся к настоящему времени экспериментальные данные по равновесию в системах полимер — растворитель позволяют провести некоторые обобщения и классификацию всех систем. После первых экспериментальных работ, отметивших подчиняемость систем с участием высокомолекулярного компонента правилу фаз [1], появилось большое число исследований, подтвердивших это положение. Это позволяет применить для классификации систем полимер — растворитель те элементы топологического анализа, которые с успехом используются для систем с низкомолекулярными компонентами.

Если избрать конечный интервал температур ( $T_1 - T_2$ ), то можно выделить три основных типа диаграмм состояния для систем, состоящих из двух низкомолекулярных компонентов  $P_1$  и  $P_2$ , а именно, диаграмму аморфного равновесия (рис. 1, *a*), диаграмму кристаллического равновесия (рис. 1, *б*) и диаграмму, в которой аморфное равновесие сочетается с равновесием кристаллическим (рис. 1, *в*). Первое равновесие характеризуется распадом однофазного раствора при переходе через кривую критических температур на две аморфные фазы, причем область кристаллического равновесия (отмеченная пунктирными линиями) лежит значительно ниже интересующего нас интервала температур  $T_1 - T_2$ . Второе равновесие типично для тех случаев, когда аморфное расслоение лежит ниже отмеченного интервала температур и практически не реализуется из-за предшествующего ему распада системы на кристаллическую фазу и насыщенный раствор одного компонента в другом. В третьем случае и кристаллическое, и аморфное равновесия находятся в пределах температурного интервала  $T_1 - T_2$ .

Специфика систем, в которых один из компонентов — полимер (П), заключается в резкой асимметрии кривых фазового равновесия. Составы  $x_{\text{кр}}$  и  $x_a$ , отвечающие верхней критической точке расслоения для аморфного равновесия ( $T_{\text{кр}}$ ) и эвтектической точке для кристаллического равновесия, резко сдвинуты в сторону низкомолекулярного компонента, как это видно на рис. 1, *a'* — *в'*. Такой сдвиг определяется малой кинетической подвижностью макромолекул в первой (низкоконцентрированной по полимеру) фазе. В то же время высокая кинетическая подвижность молекул растворителя во второй фазе приводит к количественным соотношениям компонентов, характерным и для смесей двух низкомолекулярных жидкостей. Этот факт асимметрии кривых фазового равновесия сам по себе очень интересен и дает основания для некоторых выводов о структуре растворов полимеров, однако его подробное рассмотрение выходит за рамки задач настоящей работы.

Для упрощения классификации мы не будем здесь рассматривать также и такие особенности систем с участием высокомолекулярного компо-

нента, как наличие определенной зависимости кривых равновесия от полидисперсности полимера или несовершенство кристаллической фазы. Оба эти фактора не играют определяющей роли в общей классификации систем.

Однако следует кратко остановиться на одной особенности высокомолекулярных систем, связанной с кинетикой кристаллизации. Известно, что некоторые полимеры вообще не могут быть закристаллизованы из-за нерегулярного положения заместителей вдоль цепи, и для них характерно

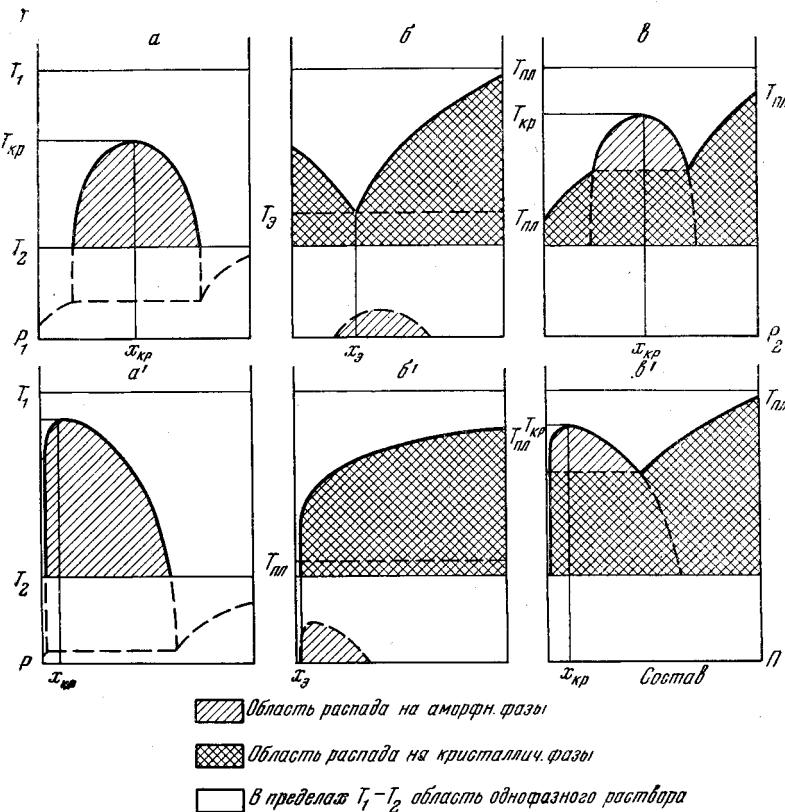


Рис. 1. Диаграммы состояния для системы: а, б, в — два низкомолекулярных вещества ( $P_1$  и  $P_2$ ); а', б', в' — полимер ( $\Pi$ ) — растворитель ( $P$ )

только аморфное равновесие. Но даже и в тех случаях, когда стереорегулярность их строения обеспечивает возможность кристаллизации, для этих систем гораздо чаще, чем для низкомолекулярных, наблюдается пересыщение и переохлаждение растворов, в результате чего в системе полимер — растворитель, находящейся в метастабильном состоянии по отношению к кристаллическому равновесию, может возникнуть аморфное расслоение, прежде чем произойдет кристаллизация. Вследствие этого дополнительным критерием для классификации систем полимер — растворитель должна служить кинетика перехода от аморфного равновесия к кристаллическому, о чем подробнее будет сказано ниже.

При классификации рассматриваемых систем по физической форме разделения фаз необходимо учитывать также высокую вязкость концентрированных растворов полимеров, приводящую к образованию систем, у которых практически отсутствует текучесть. Поэтому на диаграммах состояния для полимерных систем (рис. 2) нанесены кривые зависимости температур текучести ( $T_{тек}$ ) от состава системы. Ниже этих кривых рас-

положены кривые температур стеклования ( $T_c$ ). Область, находящаяся между этими двумя кривыми, представляет собой область высокоэластического состояния, характерную для полимерных систем и отсутствующую у переохлажденных (незакристаллизованных) низкомолекулярных систем, где  $T_{тек}$  и  $T_c$  совпадают. Для кристаллизующихся полимеров кривые зависимости температур кристаллизации ( $T_{пл}$ ) от состава лежат обычно выше температур текучести в аморфном состоянии. Исключением является, пожалуй, только политетрафторэтилен, который выше температуры плавления находится еще в высокоэластическом состоянии.

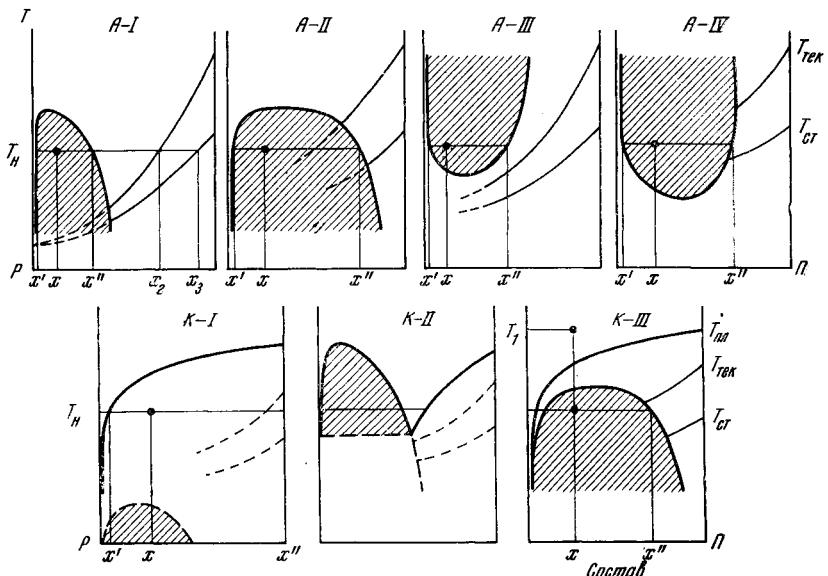


Рис. 2. Типы фазовых равновесий в системе полимер — растворитель  
(объяснения в тексте)

После этих вступительных пояснений можно перейти непосредственно к рассмотрению наиболее типичных диаграмм состояния для систем полимер — растворитель. Если исключить два предельных случая, а именно, случай, когда область распада на аморфные фазы для некристаллизующегося полимера лежит значительно ниже избранного интервала температур  $T_1 - T_2$ , а также случай, когда и критическая температура смешения, и температура плавления смесей лежат значительно выше интервала  $T_1 - T_2$ , т. е. случаи полной совместимости и почти полной несовместимости, то можно выделить следующие семь типичных диаграмм, приведенных на рис. 2 и описанных ниже.

**Система А-І.** Аморфный (некристаллизующийся) полимер, узкая область расслоения, верхняя критическая температура смешения. При температуре  $T_h$ , лежащей ниже  $T_{кр}$ , однофазный раствор с концентрацией полимера  $x$  распадается на две жидкые фазы с составами  $x'$  и  $x''$ . Относительно низкая концентрация полимера во второй фазе ( $x''$ ) обеспечивает полное разделение фаз с образованием единой поверхности раздела. Примером может служить описанное нами ранее равновесие для системы ацетат целлюлозы — хлороформ [1]. Чаще наблюдаются случаи, когда из-за повышенной вязкости второй фазы слияние ее частиц не завершается в короткие сроки, и она сохраняется в виде «осадка», для которого характерна пластичность и постепенное увеличение его прозрачности (продолжение процесса разделения фаз). Очевидно, подобное поведение будет типично для всех тех полимеров, у которых температура текучести не очень высока

по отношению к  $T_n$  и резко снижается при добавлении небольших количеств растворителя \*.

**Система А-ІІ.** Аморфный полимер, широкая область расслоения, верхняя критическая температура смешения. При попадании такой системы, например с концентрацией  $x$ , в область распада на две фазы оказывается, что вязкость второй фазы ( $x''$ ) настолько велика, что эта фаза будет обладать свойствами твердого тела. Точка  $T_n - x''$  лежит ниже кривой температур текучести. Процесс разделения на две фазы, протекающий преимущественно за счет роста микроучастков первой фазы ( $x'$ ) и соответственно обеднения неравновесного раствора растворителем, приводит в данном случае к образованию пространственного остова. Этот остов состоит из уравновесной второй фазы, т. е. обладает нетекучестью, а первая фаза распределена в остове в виде микроучастков. Такая система представляет собой студень [3], механическое разрушение которого под влиянием внутренних напряжений или внешних воздействий приводит к частичному слиянию микроучастков первой фазы и их отделению (синерезис). Примером может служить система диацетат целлюлозы — бензиловый спирт [4], а также многие другие системы, застудневающие при понижении температуры или при добавлении химически нейтральных осадителей. Если исходная концентрация полимера очень низка, то происходит самопроизвольное механическое разрушение «остова», и образуется студенистый осадок, который отличается от осадка в системах А-І тем, что он не обладает пластичностью, а его мутность постепенно повышается (продолжение синерезиса с дальнейшим механическим разрушением частиц студня).

**Система А-ІІІ.** Аморфный полимер, узкая область расслоения, нижняя критическая температура смешения. При перечислении типовых диаграмм состояния низкомолекулярных систем мы не упоминали о системах с нижними критическими температурами смешения. Они характерны для тех пар компонентов, где за счет водородных связей образуются неустойчивые при повышенных температурах комплексы. Для полимеров такие системы имеют существенное практическое значение. Как и для систем А-І, здесь может наблюдаться полное разделение фаз с образованием двух жидких слоев. Примером может служить изученная Элиассатом и Зильбербергом [5] фазовая диаграмма вода — полиакриловая кислота с нижней критической температурой  $47^\circ$  и с концентрацией второй фазы в пределах 8—16 %. При продолжительном термостатировании наблюдается полное разделение слоев. Частично эта система была изучена ранее (без достижения равновесного состояния) Липатовым и Зубовым [6].

**Система А-ІV.** Аморфный полимер, широкая область расслоения, нижняя критическая температура смешения. В этом случае состав второй фазы оказывается лежащим в области, где раствор полимера обладает практической нетекучестью (ниже  $T_{тек}$ ), и система будет характеризоваться неполным гидростатическим разделением фаз, т. е. будет иметь свойства студня, поведение которого аналогично поведению студней системы А-ІІ. В качестве примера можно указать на имеющую большое практическое значение систему ксантогенат целлюлозы — водный раствор щелочи (вискоза). Другим примером может служить система метилцеллюлоза — вода [7].

**Система К-І.** Кристаллизующийся полимер, область аморфного расслоения лежит ниже кривой температур кристаллизации (плавления) растворителя. При попадании в область распада на две фазы выделяется кристаллический полимер (фаза  $x''$ ) и насыщенный раствор полимера над кристаллическим полимером (фаза  $x'$ ). Как правило, при малых исходных концентрациях полимера  $x$  кристаллизация идет относительно медленно и могут быть получены отчетливо выраженные монокристаллы. При больших

\* В данной работе под растворителем условно подразумевается любая низкомолекулярная жидкость, независимо от того, совмещается ли она с полимером при данной температуре полностью или нет. Подробнее см. [2].

пересыщениях спонтанная кристаллизация или кристаллизация на примесных центрах, обладающих кристаллографическим подобием, приводит к образованию кристаллитов несовершенного вида или к широкому набору полиморфных образований. Резкое охлаждение при больших исходных величинах  $x$  может привести к аморфному стеклованию системы, где кристаллизация затруднена. При последующем повышении температуры быстро проходит кристаллизация, как это было показано Каргиным и сотр. [8] путем изучения термодинамических кривых на системе полиэтилен-терефталат — растворитель. Примером системы К-І может служить изученная Ричардсом [9] система полиэтилен — толуол.

Система К-ІІ. Кристаллизующийся полимер, область аморфного расслоения лежит частично выше кривой температур плавления смесей полимер — растворитель. Для этой системы интересно проследить изменение фазовых составов при изменении исходной концентрации полимера. Для температуры  $T_n$  система с повышением концентрации полимера проходит последовательно такие состояния: однофазный раствор, двухфазная система с аморфными равновесными фазами, вновь однофазный раствор и, наконец, двухфазная система с отделением кристаллического полимера. В качестве примера можно указать на систему полиэтиленэтилацетат, также изученную Ричардсом [9].

Система К-ІІІ. Кристаллизующийся полимер с областью аморфного расслоения, близко расположенной к кривой плавления кристаллического полимера. Выделение этой системы в самостоятельную представляет особый интерес для медленно кристаллизующихся полимеров. Рассмотрим фазовые превращения для этой системы. При охлаждении однофазного раствора с исходной концентрацией  $x$  от температуры  $T_1$  до температуры  $T_n$  система попадает в метастабильную область как по отношению к кристаллическому равновесию (ниже  $T_{пл}$ ), так и по отношению к аморфному равновесию (ниже  $T_{кр}$ ). Способная к пересыщению система не успевает распасться на кристаллическую фазу и насыщенный раствор над ней за конечные сроки. Но для аморфного равновесия распад на две фазы наступает значительно быстрее. Эта особенность поведения систем следует из того, что флуктуационное образование зародышей новой фазы для кристаллического равновесия связано с более строгой укладкой молекул, чем для аморфного равновесия, где достаточно того, чтобы простое скопление молекул достигло необходимой критической концентрации и критического размера. Поэтому распад на аморфные фазы осуществляется раньше, чем неравновесный раствор начнет кристаллизоваться. В результате образуются две аморфные фазы, которые в случае достаточно высокой концентрации одной из них ( $x''$ ) придают системе форму студня. Но образование системы с концентрацией одной из фаз, отвечающей очень высокому пересыщению, создает предпосылки для спонтанного образования зародышей кристаллической фазы и для перехода системы к кристаллическому равновесию. Кристаллизация полимера в фазе  $x''$  приведет к потере студнем его эластических свойств и будет сопровождаться резким ускорением синерезиса.

Подобные явления наблюдаются очень отчетливо на студнях, образованных низкомолекулярными кристаллизующимися системами, например на студнях ацетата кальция в этиловом спирте [10]. Для высокомолекулярных систем это явление изучено нами на примере застудневания водного раствора поливинилового спирта при добавлении осадителей [11, 12]. Наблюдавшееся в этом случае образование студня, который прогрессивно увеличивает свою мутность и синерезирует, приводило в конечном счете к кристаллизации поливинилового спирта. Аналогичные явления с более быстрым протеканием кристаллизации полимера наблюдались нами на системах полиэтилентерефталат — крезол — ацетон, поликапроамид — крезол — ацетон и на большом числе других систем. В зависимости от скорости кристаллизации полимера и от полноты протекания этого процесса

переход от упругого студня к пастообразной системе занимает большее или меньшее время, но последовательность превращений сохраняется во всех случаях. Более подробное описание этих превращений будет дано отдельно.

Анализ приведенных типовых диаграмм состояния позволяет выявить некоторые общие закономерности в формах распада однофазных систем на две фазы при попадании системы в нестабильную область. Так, в частности, можно ожидать образования студней у аморфных или трудно кристаллизующихся полимеров только при условии, если температура текучести полимера достаточно высока, а низкомолекулярный компонент снижает эту температуру не очень резко. Для большинства гибких полимеров с малополярными боковыми группами студнеобразование оказывается маловероятным и при добавлении «осадителей» они дают не застудневающие системы, а жидкостное расслоение или плотные пластичные осадки. С другой стороны, полимеры с жесткими цепями и высокополярными боковыми группами значительно чаще дают застудневающие системы или студенистые (упругие) осадки, и только для некоторых растворителей будет характерно жидкостное расслоение. С этой точки зрения становится понятным, почему большинство карбоцепных полимеров не дает студней, а целлюлоза не образует жидких двухфазных систем. Находит объяснение и тот факт, что ацетат целлюлозы, занимающий промежуточное положение между этими крайними случаями из-за замены гидроксилов целлюлозы на менее полярные ацетильные группы, дает студни с малоактивными растворителями (например, бензиловый спирт) и показывает жидкостное расслоение с более активными растворителями (например, хлороформ). Это только один из примеров следствий, которые можно сделать при рассмотрении типовых диаграмм состояния.

Следует иметь в виду, что описанная выше классификация систем полимер — растворитель имеет предварительный характер и охватывает лишь наиболее типичные примеры. Однако она может послужить основой для дальнейшей систематизации и обобщений в этой важной области физико-химии полимеров.

### Выводы

Предложена классификация систем полимер — растворитель, основанная на применимости к ним правила фаз и соответственно на топологическом анализе диаграмм состояния двухкомпонентных систем с учетом специфики высокомолекулярных веществ.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
9 IX 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, З. А. Роговин, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, **10**, 457, 1937;
- С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, **10**, 607, 1937;
- З. А. Роговин, С. П. Папков, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, **10**, 793, 1937;
- В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, **13**, 206, 1939.
2. С. П. Папков, Высокомолек. соед., **1**, 395, 1959.
3. С. П. Папков, Коллоидн. ж., **19**, 333, 1957.
4. Е. Mardles, Kolloid. Z., **49**, 2, 1929.
5. J. Ellissat, A. Silberg, Polymer, **3**, 555, 1962.
6. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., **21**, 577, 1959.
7. Е. Нейманн, Trans. Faraday Soc., **31**, 846, 1935.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., **1**, 1670, 1959.
9. R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., **42**, 10, 1946.
10. P. G. L. Thorne, C. G. Smith, Kolloid.-Z., **48**, 8, 1929.
11. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Н. В. Михайлов, Л. Ф. Быркова, Высокомолек. соед., **8**, 69, 1966.
12. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., **8**, 1035, 1966.

### ABOUT CLASSIFICATION OF SYSTEMS POLYMER-SOLVENT

*S. P. Papkov, S. G. Efimova*

Summary

It is proposed classification of systems polymer-solvent based on the application of phase rule and correspondingly on topological analysis of state diagramms of two components systems taking into account specificity of polymeric systems.