

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 11

УДК 541(64+121)

ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ  
С КРИСТАЛЛИЗУЩИМСЯ РАСТВОРИТЕЛЕМ

*Папков С. П.*

Рассмотрены основные типы диаграмм состояния для систем полимер — растворитель с учетом температурных областей кристаллизации растворителя. Данна общая классификация фазового равновесия в этих системах.

Классификация диаграмм состояния (фазового равновесия) в системах полимер — растворитель в тех областях температур, где растворитель находится выше точки его кристаллизации, описана достаточно подробно [1]. Такие системы наиболее часто встречаются практически при переработке полимеров через растворы. Однако в ряде случаев интерес представляют те области диаграммы состояния систем полимер — растворитель, в которых протекают процессы кристаллизации растворителя (или в общем виде — низкомолекулярного компонента системы). Это относится, например, к вымерзанию воды в растительных тканях (проблема «морозостойкости» растений), к криогенной сушке полимерных материалов, к замораживанию пищевых продуктов, эксплуатации пластифицированных полимерных материалов при низкой температуре и т. п.

В связи с этим целесообразно пополнить классификацию типов диаграмм состояния систем полимер — растворитель с учетом тех температурных областей, где может протекать процесс кристаллизации растворителя. Ниже приводится краткая классификация основных типов указанных систем. Для удобства рассмотрения эти основные типы диаграмм состояния представлены на рис. 1. Условные обозначения на приводимых диаграммах таковы:  $T_{п.п}^*$  и  $T_{п.п}^{**}$  — температуры плавления (кристаллизации) полимера и растворителя соответственно, ИР — изотропный (однофазный) раствор, КП и КР — кристаллические фазы полимера и растворителя, КС — кристаллосольват,  $x$  — состав (с соответствующим индексом).

На рис. 1, а приведена диаграмма состояния системы кристаллизующийся растворитель — кристаллизующийся полимер для случая, когда слабо выражено взаимодействие между полимером и растворителем (низкие энергии сольватации). Этот пример характерен для тех систем, где один из компонентов или оба неполярны, и температура плавления полимера медленно изменяется с увеличением количества растворителя вплоть до очень низких концентраций полимера. Здесь не приводится эвтектическая точка, поскольку из-за большой молекулярной массы полимера температура плавления растворителя понижается очень незначительно (криоскопия позволяет определять молекулярные массы полимера, лежащие ниже  $10^4$ ). Практическое значение подобных систем мало, если не считать возможности в научных целях выращивать монокристаллы полимеров при больших разбавлениях.

Значительно больший интерес представляют системы, описываемые диаграммой состояния на рис. 1, б. Здесь высокомолекулярный компонент является аморфным или слабо кристаллизующимся полимером, причем

оба компонента полярны (высокая энергия сольватации). Температура кристаллизации растворителя очень медленно изменяется даже при относительно больших концентрациях полимера и только ближе к составу, отвечающему кратному мольному отношению растворителя к элементарному звену полимера  $x_c$ , начинается быстрое понижение температуры кристаллизации растворителя. Точно проследить ход кривой кристаллизации растворителя в этой области не всегда удается из-за достижения точки стеклования системы. В качестве примера можно привести экспериментальные данные для системы желатина – вода [2]. Если принять, что количество прочно связываемой воды отвечает молю  $\text{H}_2\text{O}$  на моль полярных групп желатины, то расчет приводит к весовому отношению вода : желатина (32,5 : 67,5) [3]. Как видно из рис. 2, расчетные данные хорошо совпадают с экспериментом.

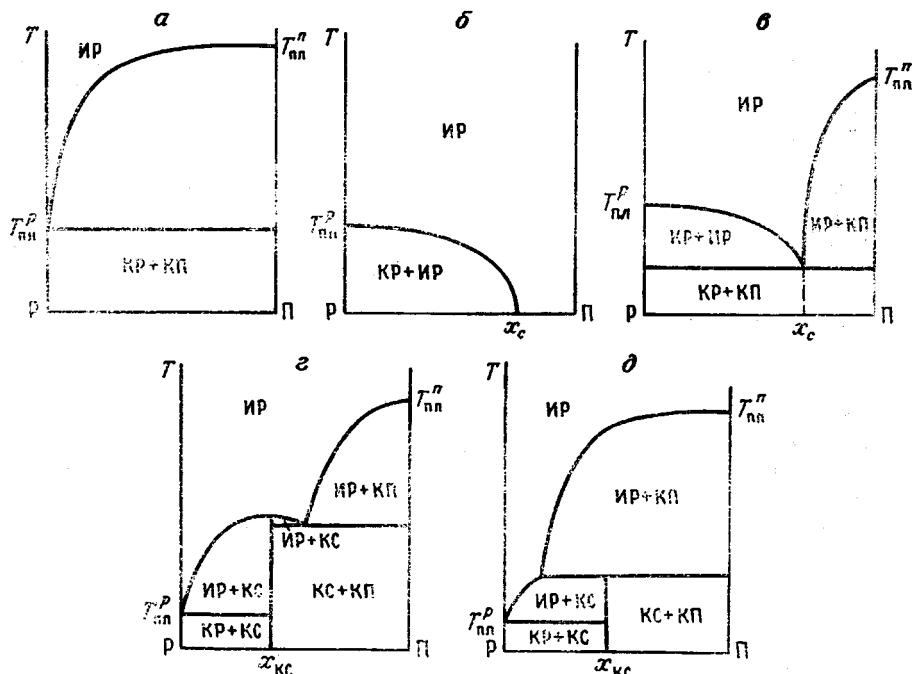


Рис. 1. Основные типы диаграмм состояния для системы полимер – кристаллизующийся растворитель. Пояснения в тексте

На практике существенным фактором оказывается кинетика кристаллизации (возможность переохлаждения с достижением области стеклования). Однако здесь рассматриваются равновесные состояния, и поэтому ограничимся только ссылкой на работу, где этот вопрос обсуждается более подробно [1].

Для многих реальных систем полимер находится в частично закристаллизованном состоянии и для них, очевидно, следовало бы произвести пересчет (перестройку) диаграммы состояния на «аморфную» часть полимера. Этот случай, по-видимому, имеет важное значение для оценки морозостойкости многолетних растений (система целлюлоза – вода), у которых «степень кристалличности»  $\alpha$  полимера различается в зависимости от возраста и условий произрастания. О том, как изменяется температура замерзания воды в образцах целлюлозы с различным содержанием кристаллической фазы, можно судить, например, по данным Престона и Тауде [4] для природной (хлопок,  $\alpha \sim 70\%$ ) и регенерированной целлюлозы (вискозное волокно,  $\alpha \sim 30\%$ ), как это представлено на рис. 3.

Для системы кристаллизующийся полярный полимер — кристаллизующийся полярный растворитель, в которой достигается полная аморфизация полимера при введении в систему относительно небольших количеств растворителя (кратных мольным отношениям к элементарному звену полимера —  $x_c$ ), диаграмма состояния может быть представлена в виде схематического рис. 1, *в*. Здесь отличие от диаграммы 1, *б* заключается лишь в том, что от чистого полимера до концентрации  $x_c$  имеется узкая область существования изотропного раствора с кристаллическим полимером. От чистого растворителя до концентрации  $x_c$  температура кристаллизации растворителя изменяется по кривой, аналогичной кривой на рис. 1, *б*. Только при высокой концентрации полимера эта температура начинает резко снижаться и при  $x_c$  должна образоваться эвтектическая точка. В литературе отсутствует анализ состояния системы в области малых добавок

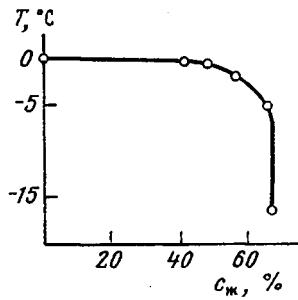


Рис. 2. Температура кристаллизации воды в системе желатина — вода ( $c_{ж}$  — содержание желатина)

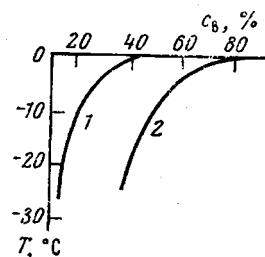


Рис. 3. Зависимость температуры кристаллизации воды от содержания ее в природных (1) и вискозных (2) волокнах

активных растворителей к легко аморфизующемуся кристаллическому полимеру. Условно эту область можно рассматривать как область существования кристаллического полимера с его насыщенным раствором. Но в отличие от низкомолекулярных систем здесь макромолекулы полимера не являются кинетически самостоятельными. При соответствующих параметрах кристаллической решетки полимера и форме молекул растворителя могут образоваться твердые растворы включения [5].

В последнее время в связи с переработкой в полимерные изделия ароматических полиамидов через растворы в аprotонных растворителях, энергично взаимодействующих с такими полимерами, возник интерес к системам, образующим кристаллосольваты. Кратко некоторые примеры из этой области были описаны в работах [6–8]. Диаграмма состояния для подобных систем схематически представлена на рис. 1, *г*. Эта диаграмма передает равновесие в системе, где кристаллосольват состава  $x_{KC}$  плавится конгруэнтно, т. е. без разложения. Область однофазного раствора ИР и двухфазных систем ИР+КС, ИР+КП, КР+КС и КС+КП не нуждаются в особых пояснениях, за исключением того, что кинетика образования некоторых из новых фаз представляет специфический интерес для технологии переработки этих полимеров. Дело в том, что часто удается получить относительно устойчивый во времени неравновесный однофазный раствор в области ИР+КС. Такой раствор может быть сравнительно легко переработан в волокна и пленки, что и используется практически. Установление равновесия с образованием кристаллосольватов протекает, как правило, достаточно медленно. Это связано, очевидно, с тем, что вероятность флуктуационного образования критических по размеру зародышей кристаллосольвата мала из-за трудности удачного пространственного сочетания одновременно двух компонентов — молекул растворителя и макромо-

лекул (элементарных звеньев) полимера. Поэтому такие неравновесные растворы могут сохраняться продолжительное время и только затем начинается кристаллизация, внешним проявлением которой является застудневание, обусловленное образованием пространственной сетки с кристаллосольватными «узлами».

По-видимому, более частым случаем может быть инконгруэнтное плавление кристаллосольватов, вызванное нестабильностью их при повышенных температурах или присутствием в растворителе других веществ (например, воды), ослабляющих связь растворителей с полимером, особенно если такая связь имеет характер водородной связи. Тип диаграммы состояния для таких систем приведен на рис. 1, д. Практический пример подобной системы рассмотрен для поли-4,4'-дифениленсульфонтерефталамида в диметилацетамиде в работе [9]. При переходе из области ИР+КС в область ИР+КП кристаллосольват разрушается. Но вновь образующиеся кристаллиты чистого полимера также образуют «узлы» молекулярной сетки и студнеобразное состояние системы сохраняется. При понижении температуры происходит обратный переход с промежуточным плавлением студня.

В приведенных типовых примерах фазового равновесия в системе кристаллизующийся растворитель — полимер не рассматриваются случаи, в которых имеет место взаимное наложение кристаллизационного равновесия с другими видами равновесия (жидкостное расслоение, образование жидкокристаллической фазы). Следует учесть, что при этом должны сохраняться общие закономерности суперпозиции различных видов равновесия, описанные, в частности, в [1].

В заключение отметим, что в типовых диаграммах состояния, приведенных на рис. 1, указаны наиболее часто встречающиеся случаи соотношения температур плавления компонентов, когда  $T_{\text{пл}}^{\text{н}} > T_{\text{пл}}^{\text{р}}$ . Другой вариант, а именно  $T_{\text{пл}}^{\text{р}} > T_{\text{пл}}^{\text{н}}$ , принципиально не отличается от разобранного варианта. Некоторые экспериментальные примеры такого варианта описаны недавно Мясниковой [10], Чердабаевым и Цванкиным [11].

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
9 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
2. T. Moran, Kolloid-Z., 59, 217, 1932.
3. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974, стр. 203.
4. J. M. Preston, G. R. Tawde, J. Text. Inst., 47, T154, 1956.
5. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 118.
6. Б. М. Гинзбург, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A9, 2385, 1967.
7. Г. Е. Прозорова, А. К. Диброва, А. Г. Калашник, Л. П. Милькова, А. М. Щетинин, М. М. Иовлева, С. П. Папков, Химич. волокна, 1976, № 5, 38.
8. Ю. А. Толкачев, О. П. Фиалковский, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., B18, 563, 1976.
9. С. П. Папков, А. К. Диброва, Высокомолек. соед., A20, № 9, 1978.
10. Р. М. Мясникова, Высокомолек. соед., A19, 564, 1977.
11. А. Ш. Чердабаев, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A19, 1237, 1977.

#### THE TYPES OF THE STATE DIAGRAMS FOR POLYMERIC SYSTEMS WITH A SOLVENT UNDER CRYSTALLIZATION

Papkov S. P.

##### Summary

The main types of the state diagrams for the systems: polymer — solvent are considered with allowance for the temperature regions of solvent crystallization. The general classification of phase equilibrium in these systems is given.