

УДК 541.64:536.7

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО ФАЗОВОМУ СОСТОЯНИЮ

Папков С. П.

Рассмотрена общая схема фазовых превращений в полимерах с учетом возможности возникновения жидкокристаллической фазы. Обсуждены некоторые особенности фазовых переходов в реальных полимерных системах.

Исследования последних двух десятилетий в области фазового состояния полимеров показали, что для многих представителей этого класса соединений характерно, как и для ряда низкомолекулярных веществ, промежуточное фазовое состояние — между аморфным и кристаллическим, а именно жидкокристаллическое (мезоморфное). Переходы от кристаллического фазового состояния к аморфному происходят не непосредственно, а через стадию образования мезофазы. Заторможенность кристаллизации по механизму флуктуационного образования и роста зародышей приводит в некоторых реальных кристаллизующихся полимерах к тому, что переход от неравновесного аморфного состояния к равновесному кристаллическому совершается также через промежуточную метастабильную жидкокристаллическую фазу.

Ниже приведена попытка классифицировать полимеры по их фазовому состоянию. При этом имеется в виду, что относительно подробно разработанная к настоящему времени классификация их по агрегатному или релаксационному (иногда не совсем точно называемому физическим) состоянию (застеклованное, высокоэластичное, вязкотекущее) недостаточна для полного описания свойств системы и возможных переходов в ней.

Прежде чем перейти непосредственно к классификации полимеров по фазовому состоянию с учетом возможного возникновения жидкокристаллической фазы необходимо сделать одно частное замечание. Все полимеры, переходящие в определенных условиях в жидкокристаллическое состояние, можно разделить на две группы.

Первая группа — линейные жесткоцепные полимеры. Возникновение жидкокристаллической фазы обусловлено в этом случае тем, что благодаря жесткости цепей макромолекулы не могут укладываться в заданном объеме в произвольном положении друг относительно друга и вынуждены для сохранения минимума свободной энергии принимать определенное взаимоупорядоченное состояние. Переход в это состояние носит кооперативный характер и является фазовым переходом первого рода. Примерами таких полимеров могут служить линейные ароматические полиамиды, в которых амидные группировки находятся при фенильных звеньях в *пара*-положении, что обеспечивает жесткость молекуларной цепи. Они описаны, в частности, в монографии [1].

Макромолекулы второй группы полимеров, образующих жидкокристаллическую фазу, представляют собой по строению своеобразное сочетание мезогенных низкомолекулярных групп с протяженными последовательностями гибкоцепных группировок. Это могут быть или гребнеобразные полимеры, у которых к основной цепи присоединены гибкими «шарнирами» (например, последовательностями CH_2 -групп) мезогенные группы, или линейные блок-сополимеры, в которых мезогенные группы разъединены блоками CH_2 -групп. В таких полимерах мезогенные группы ведут себя в основном «самостоятельно», образуя путем взаимной сегрегации жидкокристаллические области. Этот тип полимеров подробно описан, например, в монографии [2].

Часто полимеры первой группы относят к лиотропным полимерным жидкокристаллическим системам, имея в виду, что благодаря высоким температурам плавления, обусловленным жесткостью цепей, их переход из кристаллического в жидкокристаллическое состояние не может быть обычно достигнут из-за преждевременного термического распада, и жидкокристаллическое состояние реализуется в них преимущественно при разбавлении растворителями, которые понижают температуру плавления. Однако это не является принципиальной особенностью таких полимеров по двум причинам. Во-первых, для ряда таких полимеров с несколько пониженной жесткостью цепи (полужесткоцепные полимеры) этот переход все же может быть достигнут без разбавления растворителем. Во-вторых, к группе лиотропных жидкокристаллических систем правильнее относить только такие системы, в которых образование жидкокристаллического состояния связано с обязательным введением растворителя, обеспечивающего специфическое взаимодействие с одной из групп в дифильных молекулах (например, в мылах).

В то же время и у второй группы полимеров, относимых часто к термотропным жидким кристаллам (поскольку переход их в жидкокристаллическое состояние связан с плавлением вещества при повышении температуры), могут наблюдаться такие же переходы и при добавлении растворителя, а не только путем нагревания в отсутствие последнего. Правда, количество растворителя, необходимое для такого перехода, очень мало, поскольку при значительных разбавлениях система попадает в область аморфного состояния, однако в принципе образование лиотропных жидкокристаллических систем возможно и в этом случае. Подобное явление имеет место и для низкомолекулярных мезогенных веществ. Поэтому разделение на лиотропные и термотропные системы следует считать чисто условным (за исключением указанного выше примера с мылами и некоторыми другими отчетливо дифильными веществами).

Тем не менее в приводимой ниже классификации полимеров по фазовому состоянию мы ограничимся только первой группой мезогенных полимеров, в которой возникновение жидкокристаллического состояния не обусловлено включением в полимерную макромолекулу в виде блоков или в виде боковых ответвлений мезогенных низкомолекулярных групп. Вопросы классификации гребнеобразных и блок-сополимеров вообще нуждаются в отдельном рассмотрении.

Для линейных полимеров, не содержащих мезогенных включений в цепи, следует выделить четыре варианта сочетаний по способности к кристаллизации и по жесткости основной цепи полимера: гибкоцепные некристаллизующиеся, жесткоцепные некристаллизующиеся, гибкоцепные кристаллизующиеся и жесткоцепные кристаллизующиеся полимеры. Фазовые переходы связываются в первую очередь с изменением температуры. Общая классификация схематически представлена на рис. 1. Условные обозначения следующие: ЖЦ — жесткоцепной (полужесткоцепной), ГЦ — гибкоцепной, К — кристаллизующийся, НК — некристаллизующийся полимер; Кр — кристаллическая, ЖК — жидкокристаллическая, Ам — аморфная фаза. Для первого типа полимеров (ГЦ, НК) при любой температуре сохраняется аморфное состояние. У второго типа полимеров (ЖЦ, НК) возможен один фазовый переход — из жидкокристаллического состояния в аморфное (при $T_{пл}^{**}$). В полимерах третьего типа (ГЦ, К) также наблюдается только один фазовый переход — из кристаллического в аморфное состояние ($T_{пл}^{**}$). Наконец, для четвертого типа полимеров (ЖЦ, К) должны иметь место два фазовых перехода: из кристаллического в жидкокристаллическое состояние ($T_{пл}^{**}$) и из жидкокристаллического в аморфное ($T_{пл}^{***}$).

Эта общая схема фазовых переходов дает только принципиальную картину возможных превращений в однокомпонентных полимерных системах. Уже отмечалось выше, что для большинства жесткоцепных полимеров (со степенью гибкости цепей $f < 0,63$ по Флори [3]) температуры плавления кристаллитов ($T_{пл}^{**}$) очень высоки и соответственно еще более высоки температуры плавления жидких кристаллов ($T_{пл}^{***}$). Поэтому прак-

тически смена всех фазовых превращений в них наблюдается главным образом при разбавлении полимера растворителем. Действие разбавителя сводится здесь к увеличению свободного объема системы, что сдвигает точки переходов в область более низких температур. На рис. 2 показан такой сдвиг для системы ЖК — К. Здесь через $T_{\text{т.р}}$ обозначена температура интенсивного термического распада полимера, а через T_0 нормальная температура. В полимере, не содержащем растворителя (рис. 2, а), переходы $T_{\text{пл}}^K$ и $T_{\text{пл}}^{\text{ЖК}}$ лежат выше $T_{\text{т.р}}$, и жидкокристаллическое и аморфное состояния не реализуются. При температуре T_0 полимер в равновесном состоянии кристалличен. При таком количестве введенного растворителя, когда объемная доля полимера превышает критическую величину перехода в жидкокристаллическое состояние, но $T_{\text{пл}}^K$ лежит уже ниже T_0 , система при

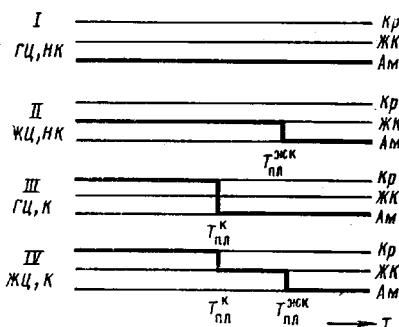


Рис. 1

Рис. 1. Общая схема классификации линейных полимеров по фазовому состоянию. Пояснения в тексте

Рис. 2. Изменение положения фазовых переходов при введении в полимер растворителя. Φ_p — объемная доля полимера, $\Phi_{\text{крит}}$ — критическая объемная доля полимера, при которой происходит переход между изотропным и анизотропным состояниями. Пояснения в тексте

нормальной температуре будет находиться в жидкокристаллическом состоянии, как это изображено на рис. 2, б. К подобным системам относятся, например, растворы ароматических жесткоцепных полиамидов, используемых для получения высокопрочных волокон. Самоупорядочение макромолекул в жидкокристаллическом состоянии облегчает получение высокоориентированных волокон, чем и обусловлена их исключительно высокая механическая прочность. Наконец, при еще большем разбавлении системы, когда Φ_p становится меньшей, чем $\Phi_{\text{крит}}$, переход из жидкокристаллического состояния в аморфное оказывается лежащим за пределами нормальной температуры (рис. 2, в) и образуется обычный изотропный раствор.

Приведенная схема подтверждает высказанное ранее соображение об условности деления жидкокристаллических систем на лиотропные и термотропные. Действительно, если для системы, изображенной на рис. 2, б и находящейся при T_0 в жидкокристаллическом состоянии, проследить ее состояние при повышении температуры, то при $T_{\text{пл}}^{\text{ЖК}}$ можно наблюдать переход в аморфное состояние. Наоборот, если понизить температуру ниже T_0 , то при достижении $T_{\text{пл}}^K$ произойдет переход в кристаллическое состояние. Такие термотропные переходы в принципе не отличаются от термотропных переходов в полимерных системах, не содержащих растворителя.

Классификация полимерных систем по фазовому состоянию была бы неполной, если не отметить типичную для полимеров вообще заторможенность возникновения истинно кристаллической фазы при переходе из неравновесного аморфного состояния в равновесное кристаллическое. Малые скорости флюктуационного образования зародышей кристаллической фазы, особенно при умеренных температурах, когда подвижность макромолекул невысока, приводят к своеобразному явлению. При переходе через точку стеклования T_c при повышении температуры аморфный исходный полимер (аморфизацию полимеров — обычное явление при выделении их из реак-

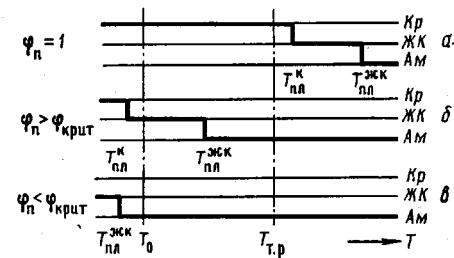


Рис. 2

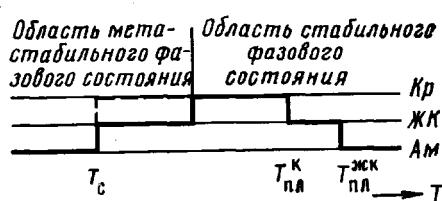


Рис. 3. Фазовые превращения в полимерах, находящихся в исходном виде в неравновесном аморфном состоянии

шем повышении температуры, когда скорость кристаллизации повышается, переходит в кристаллическую. Далее при новом повышении температуры достигается температура плавления кристаллов $T_{пл}^K$ и новый переход в жидкокристаллическое, но уже термодинамически равновесное состояние. Наконец, если этому не препятствует термический распад полимера, должен совершиться вновь переход в стабильное аморфное состояние. Эти переходы представлены на рис. 3, где пунктиром отмечен практически трудно реализуемый переход системы из метастабильного состояния в стабильное кристаллическое непосредственно после прохождения точки T_c . Следует заметить, что такой случай, рассмотренный ранее в работе [4], имеет важное практическое значение. Он относится к известному явлению взаимного наложения и взаимной независимости установления отдельных видов фазового равновесия (см. также работу [5]).

Рассмотренная выше классификация полимеров по фазовому состоянию еще далека от полного завершения. Тем не менее она дает представление о состоянии этой проблемы в физикохимии полимеров и о важности ее дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

- Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
- Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, p. 73.
- Калашник А. Т., Папков С. П. Фазовые превращения в аморфизированных жестко- и полужесткоцепных полимерах при нагревании. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2302.
- Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
29.IV.1981

CLASSIFICATION OF POLYMERS ACCORDING THEIR PHASE STATE

Papkov S. P.

S u m m a r y

The general scheme of phase transformations in polymers taking into account the possibilities of the formation of liquid-crystalline phase is proposed. Some features of phase transitions in particular polymeric systems are discussed.