

УДК 541.64:536.7

## МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Папков С. Г., Калашник А. Т.*

### Обзор

Приведен обзор работ, относящихся к последовательности и кинетике фазовых превращений в системах, содержащих жесткоцепные линейные полимеры. Отмечено практическое значение фазовых и релаксационных переходов в этих системах и особенно жидкокристаллического фазового состояния.

Интерес, проявляемый в последние годы к жесткоцепным линейным полимерам, обусловлен в значительной степени тем, что они служат исходными материалами для получения высокомодульных высокопрочных волокон и пленок [1–4]. Способность этих полимеров к спонтанному переходу в упорядоченное состояние обеспечивает достижение очень высокой и устойчивой ориентации макромолекул. Соответственно высокая степень ориентации обуславливает и высокие прочностные свойства волокон. Для гибкоцепных полимеров путем интенсивной вытяжки удается получать высокоориентированные волокна, но такое состояние термодинамически неустойчиво; при эксплуатации в условиях повышенных температур происходит тепловая разориентация и резкое снижение механических характеристик.

Научный интерес к жесткоцепным полимерам определяется и тем, что они способны образовывать жидкокристаллические системы [5–8]. Это позволяет ликвидировать тот пробел в общем ряду фазовых состояний полимеров, который имел место до последнего времени, когда исследователи ограничивались только рассмотрением фазовых превращений между аморфным и истинно кристаллическим состояниями. Промежуточное (мезоморфное) фазовое состояние полимеров является сейчас объектом многочисленных научных публикаций, особенно в связи с синтезом и изучением не только линейных жесткоцепных полимеров, но и большого класса полимеров, у которых мезогенные низкомолекулярные блоки (элементарные звенья) или чередуются в основной цепи полимерной молекулы с гибкими «развязками», или подвешены на таких развязках к основной цепи (так называемые гребнеобразные полимеры [9]).

Что касается класса полимеров с мезогенными группами в основной цепи или на подвесках, то они по свойствам близки к низкомолекулярным аналогам и, как правило, показывают термотропные переходы жидккий кристалл – изотропный расплав при нагревании или охлаждении в области относительно невысоких температур – обычно ниже области интенсивного термического распада полимера. Поэтому в основном такие переходы оказались хорошо изученными экспериментально.

Иначе обстоит дело с жесткоцепными полимерами, температуры плавления которых лежат значительно выше области интенсивного термического распада, и в чистом полимере, не содержащем растворителя, переходы истинный кристалл – жидккий кристалл – изотропный расплав трудно или вообще невозможно отчетливо установить. Особенно это касается переходов типа жидкий кристалл – изотропный расплав.

Для этих полимеров более подробно изучены только лиотропные си-

стемы, в которых фазовые переходы связаны преимущественно с изменением концентрации полимера в растворе или с изменением растворяющей активности жидкости. Однако наибольшую практическую значимость имеют естественно материалы из этих полимеров, находящиеся в твердом состоянии в отсутствие растворителей.

Фазовые превращения в твердом состоянии для этих полимеров представляют также и научный интерес. Поэтому несмотря на то, что работ в этой области еще мало, все же следует считать оправданным хотя бы краткое обобщение исследований и гипотез, относящихся к данному предмету.

В работе, посвященной классификации полимеров по фазовому состоянию [10], отмечалось, что для жесткоцепных линейных полимеров возможны два варианта фазовых переходов по температуре в зависимости

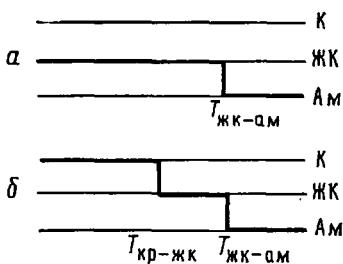


Рис. 1

Рис. 1. Схема фазовых переходов в некристаллизующихся (а) и в кристаллизующихся жесткоцепных полимерах (б): К — кристаллическое, ЖК — жидкокристаллическое, Ам — аморфное состояние

Рис. 2. Общий вид диаграммы состояния системы жесткоцепной полимер — растворитель с образованием жидкокристаллической фазы и инконгруэнтно плавящегося кристаллосольватата:  $v_2$  — объемная доля полимера,  $v_2^{Kc}$  — состав кристаллосольватата,  $T_{tr}$  — температура интенсивного термического распада полимера,  $T_{k-jk}$  — температура фазового перехода кристалл — жидккий кристалл,  $T_{жк-и}$  — жидккий кристалл — изотропный расплав, И — изотропная фаза, А — анизотропная (жидкокристаллическая), КС — кристаллосольват, КП — кристаллический полимер

от способности полимера к кристаллизации. Оба эти варианта воспроизведены на рис. 1. Как видно из рисунка, для некристаллизующегося аморфного полимера возможен только один фазовый переход — между жидким кристаллом и изотропным расплавом, в то время как для кристаллизующегося полимера наблюдается еще переход между истинным (трехмерным) кристаллом и жидким кристаллом. Эти схемы справедливы для равновесных состояний, т. е. для условий, когда подобные переходы совершаются за конечные сроки, сопоставимые со временем проведения эксперимента.

Однако практически такие равновесные состояния достигаются далеко не всегда и в зависимости от условий получения образца полимера (в частности волокна); он часто находится в термодинамически неравновесном состоянии. Это тем более вероятно, что процессы, связанные с выделением полимера из реакционного сиропа (например, при синтезе) или из раствора (при формировании волокон или пленок), протекают очень быстро, и полимер оказывается застеклованным в неравновесном состоянии.

Поскольку более высокими и стабильными во времени прочностями обладают полимерные материалы, находящиеся в равновесном состоянии, целесообразно рассмотреть причины образования неравновесных систем, а также условия и кинетику перехода к равновесию. Ориентационные процессы наиболее выгодно проводить именно в условиях фазовых и релаксационных переходов.

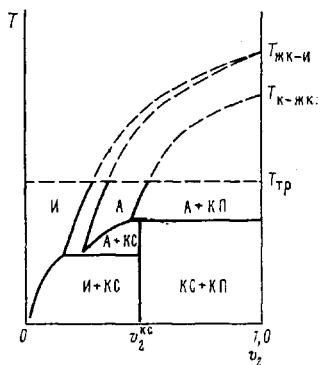


Рис. 2

Основная причина возникновения неравновесного состояния заключается в том, что при выделении полимера из раствора (жесткоцепные полимеры перерабатываются только через растворы из-за высокой температуры плавления, лежащей за пределами области термического разложения) происходит распад на две фазы, одна из которых, содержащая основное количество полимера, является высококонцентрированной фазой. Высокая вязкость этой фазы (а в некоторых случаях и ее стеклование) препятствует быстрому флуктуационному образованию и росту зародышей равновесной фазы. Как правило, процесс возникновения зародышей равновесной фазы (более совершенной по степени порядка) протекает медленнее, поскольку для их образования необходимо не простое флуктуационное сочетание критического числа частиц, как это характерно, например, для зародышей аморфной фазы, а их определенное пространственное расположение. Именно поэтому индукционный период возникновения зародышей новой фазы возрастает в следующей последовательности: аморфная — жидкокристаллическая — кристаллическая фаза.

В технологических процессах вслед за выделением полимера удаляются остатки растворителя из полученного полимера путем замены на нерастворитель или сушкой (испарением растворителя). Это также способствует удержанию полимера в первоначальном неравновесном состоянии.

Если речь идет о выделении полимера из раствора, то его дальнейшие превращения зависят от исходного фазового состояния раствора (изотропный или анизотропный (жидкокристаллический)). Не повторяя тех положений, которые были описаны ранее для фазового равновесия в системе жесткоцепной полимер — растворитель [5, 6, 11], приведем обобщенную диаграмму состояния для этой системы, в основном рассмотренную в работе [12] для типичного случая растворов полиамидов *пара*-структуры в серной кислоте или в аprotонных растворителях (рис. 2). На этой диаграмме приведено фазовое равновесие, осложненное образованием кристаллосольваты в результате интенсивного взаимодействия полимера и растворителя [13], инконгруэнтным плавлением кристаллосольваты, что сдвигает границу растворимости полимера в область относительно невысоких концентраций, и наличием предельной температуры химической и термической устойчивости полимера в данном растворителе (штриховая линия при  $T_{\text{тр}}$ ). Поэтому выше  $T_{\text{тр}}$  в областях, где содержится растворитель, диаграмма не реализуется практически и возможный вид ее в этих областях гипотетичен.

Указанное обстоятельство существенно ограничивает условия переработки жесткоцепных полимеров в технические материалы. В частности, из-за кристаллизации полимера в виде кристаллосольваты необходимо проводить операции выше его температуры плавления (разрушения). Наличие инконгруэнтного плавления кристаллосольваты ограничивает растворимость полимера при концентрациях за пределами границы раздела областей А и А+КП. Верхний предел температур существования раствора полимера связан с химической нестабильностью (или летучестью растворителя).

Все эти ограничения определяют те области фазового состояния, которые являются исходными для переработки полимеров. В частности, для формования волокон и пленок представляют интерес две области на диаграмме, а именно область изотропного раствора и область анизотропного однофазного раствора. Известно, что в зависимости от равновесной жесткости полимера концентрация перехода изотропного раствора в анизотропный существенно изменяется. Для полимера с высокой жесткостью цепи (сегмент Куна выше 200–250 Å) уже при концентрациях ~15–20% система оказывается полностью в области анизотропного раствора. При меньшей равновесной жесткости (так называемые полужесткоцепные полимеры) этот переход сдвигается в область концентраций более 25%. Ясно, что при таких концентрациях вязкость раствора оказывается столь высокой, что его переработка становится очень сложной. Поэтому такие технологические растворы в исходном состоянии изотропны.

При осаждении полимера из раствора, находящегося в области А, по-

лучается полимерный материал, который или сохраняется в жидкокристаллическом состоянии, т. е. в состоянии мезофазы с высокой концентрацией полимера, или (если он способен к кристаллизации и индукционный период возникновения зародышей кристаллической фазы невелик) кристаллизация осуществляется до того, как наступает стеклование системы.

При осаждении полимера из исходного раствора, находящегося в изотропном состоянии, возможны следующие варианты. Первоначально происходит распад на аморфные фазы (наименьший индукционный период). Если затем следует быстрое удаление растворителя (промывка нерастворителем или сушка), то полимер фиксируется (стеклуется) в аморфном состоянии. При относительно медленном проведении технологических процессов выделившаяся аморфная фаза, богатая полимером, может перейти в более равновесное состояние — жидкокристаллическое. На рис. 3 представлена схематическая диаграмма жидкокристаллическо-

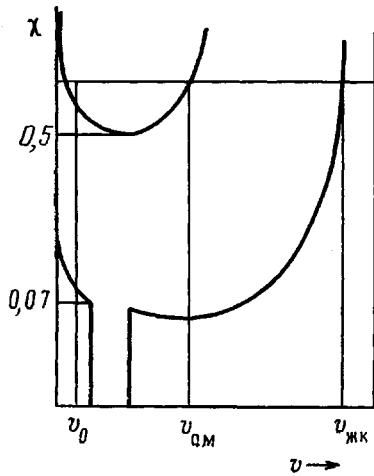


Рис. 3

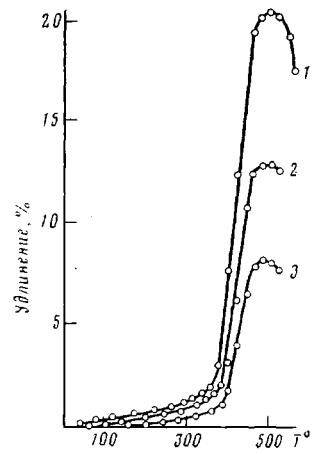


Рис. 4

Рис. 3. Диаграмма состояния системы жесткоцепной полимер — растворитель в координатах концентрация полимера — параметр Хаггинса

Рис. 4. Спонтанное удлинение пленки полиарилимида при нагревании без предварительной термообработки (1), после предварительной термообработки при 500° в течение 10 (2) и 15 с (3)

го и аморфного равновесия в координатах состав — параметр Хаггинса  $\chi$  [14]. При  $\chi > 0,1$  происходит выделение жидкокристаллической фазы с очень высоким содержанием полимера  $v_{JK}$ . Если исходить из начально-го раствора с концентрацией ниже критической, например  $v_0$ , т. е. из изотропного раствора, то при  $\chi > 0,5$  происходит выделение аморфной фазы ( $v_a$ ) при отсутствии перехода ее в более равновесную жидкокристаллическую. Это наиболее вероятный случай для исходных изотропных растворов.

Таким образом, выделенный из раствора полимер может в принципе находиться в любом из трех фазовых состояний: кристаллическом, жидкокристаллическом и аморфном. После удаления остатков растворителя жидкокристаллическое или аморфное состояния, неравновесные в отношении кристаллического полимера, фиксируются благодаря стеклованию полимера, причем следует, по-видимому, различать аморфный застеклованный полимер и жидкокристаллический застеклованный полимер. Различие между ними заключается в степени упорядоченности, а сходство в отсутствии крупномасштабных движений.

Рассмотрим далее те изменения, которые будут претерпевать все эти системы при повышении температуры. Отсутствие растворителя позволяет избежать химического распада полимера при повышенных температурах (что имеет место, например, при нагревании растворов полиамидов в среде серной кислоты как растворителя).

Если кристаллическое состояние реализовалось (полностью или частично) в ходе осаждения полимера, то последующее нагревание до более высоких температур (выше точки стеклования) не может вызвать существенных изменений его свойств. Возможна лишь некоторая докристаллизация полимера или (если очень велика аморфная составляющая) частичный переход полимера в аморфных областях в жидкокристаллическое состояние. Такой переход, естественно, осложнен тем обстоятельством, что макромолекулы входят своими отдельными участками в кристаллические образования. Поэтому возникновение мезофазы одновременно с кристаллическими участками носит неравновесный характер. Не исключено, что такое явление имеет место для гидратцеллюлозных волокон, полученных по вискозному методу. Эти волокна содержат до 65–75% аморфизованного полимера. При кратковременном нагревании таких волокон до температуры выше 220–240° (это область температур расстекловывания гидратцеллюлозы) наблюдается самопроизвольное их удлинение, причем существенного изменения кристалличности нет. Этот эксперимент, описанный в работе [15], может быть истолкован как частичный переход аморфной составляющей в жидкокристаллическое состояние.

Здесь уместно одновременно подробнее пояснить явление самопроизвольного удлинения волокон и пленок из жесткоцепных полимеров при их нагревании до температур расстекловывания (или при обработке в средах, снижающих температуру стеклования до температуры эксперимента). По-видимому, впервые такой эффект был замечен Мажури и Веллардом [16] на пленках ацетата целлюлозы, которые после смачивания их водным раствором фенола, резко снижающим температуру стеклования, показали значительное самопроизвольное удлинение в направлении предварительной ориентации полимера. Эти эксперименты были подробнее рассмотрены в других работах [17, 18].

Сущность такого явления объяснил Флори при рассмотрении теории жидкокристаллического состояния жесткоцепных полимеров [5]. При формировании ацетатцеллюлозных пленок из растворов в результате быстрого испарения растворителя макромолекулы не успевают принять распрымленную конформацию и расположиться в присущем им взаимном (жидкокристаллическом) порядке. Они вынуждены для сохранения наименьшего объема (наименьшей свободной энергии) приобрести неравновесную конформацию. После расстекловывания восстанавливается более распрымленная равновесная конформация и соответственно наблюдается удлинение в направлении предварительной частичной ориентации.

Восстановление равновесной конформации сопровождается, естественно, и взаимным упорядочением макромолекул, поскольку жесткоцепным полимерам свойственно мезофазное (жидкокристаллическое) состояние.

Таким образом, явление спонтанного удлинения волокон и пленок из жесткоцепных полимеров при их расстекловывании, в частности, при нагревании выше  $T_c$ , может служить доказательством того, что в первоначальном состоянии после формования материала в них не были завершены процессы установления равновесной конформации макромолекул и соответствующего перехода в упорядоченное состояние. Это упорядоченное состояние может быть или жидкокристаллическим или кристаллическим. Последнее характерно для хорошо кристаллизующихся полимеров, причем его установление протекает со значительно большим индукционным периодом, чем для промежуточного мезофазного состояния. Поэтому во многих случаях явление спонтанного удлинения волокон и пленок следует рассматривать как отражение перехода неравновесного аморфного состояния, зафиксированного при начальных процессах формования этих материалов, в более равновесное жидкокристаллическое состояние. Степень завершенности такого перехода зависит от продолжительности и температуры нагревания.

Приведем в качестве примера результат нагревания пленок, полученных из полиарилимида, описанного в работе [19] и отличающегося тем, что его кристаллизация протекает при очень высоких температурах ( $>500^\circ$ ). На рис. 4 представлено самопроизвольное удлинение (без на-

грузки) пленок без предварительной термообработки (кривая 1) и пленок, предварительно обработанных при  $500^\circ$  (кривые 2 и 3). Как следует из кривой 1, после  $T_c$  ( $\sim 380^\circ$ ) наблюдается прирост длины пленки, который достигает  $\sim 22\%$  от начальной длины. При очень высокой температуре протекает распад полимера и пленка претерпевает сильную усадку. Если предварительно кратковременно прогреть пленку до  $500^\circ$ , то самопроизвольное удлинение может частично пройти и при повторном нагревании будет наблюдаться меньшее удлинение. Действительно, кривые 2 и 3 показывают, что при 10- и 15-секундном предварительном прогревании пленки повторное нагревание приводит к значительно меньшему приросту длины. Для сопоставления следует отметить, что в проведенном эксперименте скорость подъема температуры при повторном нагревании составляла 17 град/мин; такое нагревание обеспечивает более полное приближение к равновесию, чем предварительная термообработка при  $500^\circ$  в течение 10 и 15 с.

Для тех полимерных материалов из жесткоцепных полимеров, которые формовали, исходя из анизотропного раствора, вероятность достижения равновесного состояния значительно выше, чем для материалов из исходного изотропного раствора. Здесь следует ожидать только переход из жидкокристаллического в кристаллическое состояние. Пример такого перехода в результате термообработки, сопровождающегося возрастанием ориентации (уменьшение угла разориентации) и соответственно увеличением модуля упругости, приведен на рис. 5, построенном по усредненным данным [20] для волокна из поли-*n*-фенилентерефталамида. Волокно протягивали со скоростью  $\sim 7,5$  м/мин через трубку, нагретую до  $500^\circ$ , при времени пребывания волокна в зоне нагревания до 10 с. Небольшое натяжение способствует, так же как и самопроизвольное удлинение, ориентации полимера. Волокна на основе поли-*n*-фенилентерефталамида являются хорошо закристаллизованными.

Вернемся в связи с этим к построению схематической диаграммы, определяющей порядок фазовых и релаксационных переходов. Для случая некристаллизующегося жесткоцепного полимера по мере повышения температуры, как это следует из схематического рис. 1, до определенного значения должно существовать жидкокристаллическое фазовое состояние. Оно не изменяется при прохождении точки стеклования. Лишь при  $T_{жк-н}$  должен бы произойти переход в изотропный расплав. В действительности же в большинстве случаев исходное состояние неравновесно, т. е. полимер представляет собой аморфное твердое тело, как это следует на рис. 6, а. При достижении  $T_c$  полимер переходит в равновесное жидкокристаллическое состояние, которое должно сохраняться вплоть до  $T_{жк-ам}$ , т. е. до образования изотропного расплава. Но для большинства жесткоцепных полимеров  $T_{жк-ам}$  не реализуется из-за интенсивного термического распада в области  $T_{тр}$ . Можно было бы в случае описанного выше полиарилимида отнести температурную область выше  $500^\circ$  к области перехода ЖК – И и этим объяснить резкую усадку пленки (плавление мезофазы). Но эксперимент показывает, что при столь высоких температурах даже визуально заметна термическая деструкция полимера (потемнение образца).

Для второго примера — поли-*n*-фенилентерефталамида — исходное состояние волокна (жидкокристаллическое) также неравновесно (рис. 6, б). При  $T_c$  появляется подвижность, которая способствует переходу полимера в равновесное кристаллическое состояние. Для этого полимера  $T_c$  составляет  $\sim 400^\circ$ . Соответственно температуру плавления можно оценить согласно известным эмпирическим правилам как близкую к  $600^\circ$ . При этом должен произойти переход в жидкокристаллическое, но уже термодинамически равновесное состояние при  $T_{к-жк}$ , а затем при еще более высокой температуре — в состояние изотропного расплава (при  $T_{жк-ам}$ ). Однако из-за термического распада ни тот ни другой переходы не реализуются. Впрочем, эти переходы представляют в основном теоретический интерес, так как практически переход из неравновесного жидкокристаллического состояния в равновесное кристаллическое обеспечивает дости-

жение высокой прочности на разрыв вдоль оси волокна и высокого модуля упругости. Правда, при этом очень резко снижается эластичность волокон (удлинение при разрыве составляет 1–3%). С другой стороны, сохранение материала в жидкокристаллическом состоянии обуславливает повышенную «ползучесть» его под влиянием эксплуатационных механических нагрузок.

Наконец, возможен вариант фазовых переходов в кристаллизующихся жесткоцепных полимерах, изображенный на рис. 6, в. Исходный раствор полимера изотропный. В ходе формования волокна или пленки фиксируется аморфное состояние полимера. При термической обработке

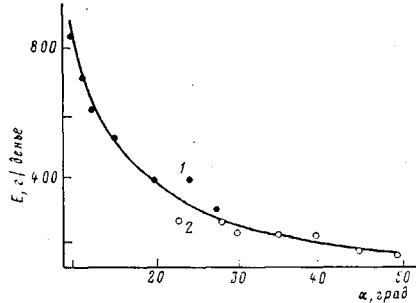


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость модуля упругости  $E$  от угла разориентации полимера  $\alpha$  для термообработанных (1) и необработанных волокон из поли-*n*-фенилентерефталамида (2)

Рис. 6. Схема фазовых переходов некристаллизующегося (а) и кристаллизующегося (б, в) жесткоцепного полимера, находящегося в исходном неравновесном аморфном (а, в) и жидкокристаллическом состояниях (б)

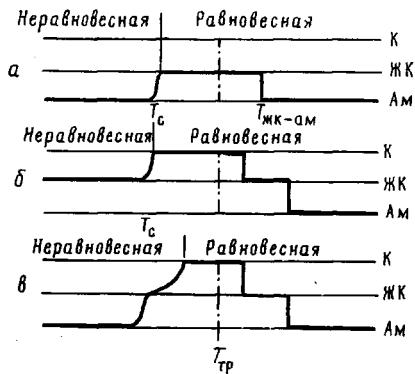


Рис. 6

после достижения  $T_c$  начинается переход в жидкокристаллическое состояние. Далее по мере повышения температуры и продолжительности нагревания это промежуточное фазовое состояние сменяется равновесным кристаллическим. Дальнейшие переходы  $T_{\text{кр-жк}}$  и  $T_{\text{жк-ам}}$  не реализуются, поскольку лежат за пределами интенсивного термического распада полимера ( $T_{\text{тр}}$ ).

Последовательные переходы из аморфного в жидкокристаллическое и далее в кристаллическое состояние были прослежены на пленках из полифениленбензимидазолтерефталамида [21]. 6%-ный раствор полимера в ДМАА наносили на стекло и погружали в дистиллированную воду. После сушки при комнатной температуре пленки показывали рентгенографически аморфную структуру. Далее полоски пленки нагревали в атмосфере азота со скоростью 17 град/мин. Нагрузка на пленку составляла от 0,01 до 1% от разрывной.

При минимальной нагрузке образцы пленки подвергали термообработке при 260, 300 и 320° и после охлаждения исследовали рентгенографически. Результаты исследования показали, что при 260° (это отвечает температуре расстекловывания полимера) полимер сохраняет в основном аморфную структуру и на рентгенограмме появляются лишь слабые меридиональные рефлексы, соответствующие периодичности вдоль оси. В области 300° рефлексы становятся более четкими и интенсивными, т. е. длина распрямленных участков увеличивается. Однако при этом сохраняется ближний межцепной порядок: в области экватора рентгенограммы присутствует один размытый рефлекс. Во всем температурном интервале удлинения наблюдается значительное улучшение ориентации. Это позволяет сделать вывод о том, что при 300° полимер находится в жидкокристаллическом состоянии. При ~320° становится отчетливой уже кристал-

лизация полимера. Закристаллизованный полимер не способен к заметной деформации, и кривая удлинений (рис. 7) выходит выше  $320^\circ$  на плато.

Интересно отметить, что переход в области выше  $T_c$  сопровождается резким изменением деформационных свойств волокна при приложении

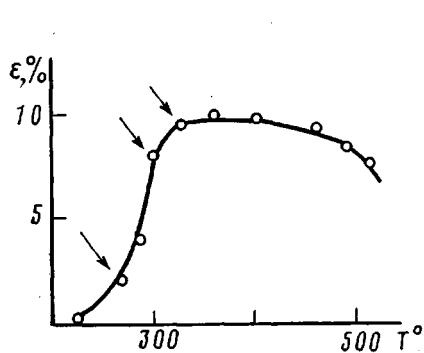


Рис. 7

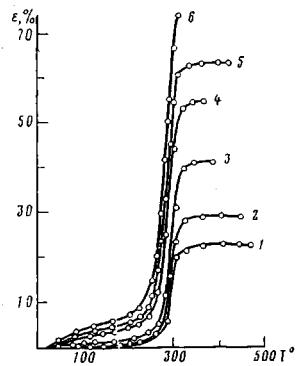


Рис. 8

Рис. 7. Деформация пленок из полифениленбензимидазолтерефталамида при нагревании (нагрузка на пленку 0,01% от разрывной). Стрелками отмечены места отбора проб для рентгенографического исследования

Рис. 8. Деформация пленок из полифениленбензимидазолтерефталамида при нагревании под действием растягивающих нагрузок. Нагрузка, % от разрывной: 1 - 0,01; 2 - 0,03; 3 - 0,2; 4 - 0,5; 5 - 0,7; 6 - 1,0

нагрузки. Даже при небольших нагрузках (не превышающих 1% от разрывной) наблюдается своеобразное течение полимера, как видно на рис. 8. Это также можно отнести к признакам возникновения жидкокристаллического состояния.

В связи с исследованием пленок из этого полимера можно указать на интересное изменение акустического модуля при нагревании образцов при фиксированных температурах [22] (рис. 9). Исходное состояние пленки (как уже отмечалось) — аморфное; этому соответствует низкий модуль упругости. Нагревание образцов проводили без натяжения в течение 15 с для каждого образца и каждой температуры. До  $220^\circ$  модуль не изменяется. Выше  $220^\circ$  он резко возрастает за счет перехода в упорядоченное жидкокристаллическое состояние. Однако затем по мере перехода к более высоким температурам наблюдается сильное снижение модуля. В образцах, прогретых при  $260$ — $280^\circ$ , он достигает значений, типичных для аморфного полимера. Новое возрастание модуля начинается при температурах близких к  $290$ — $300^\circ$ , т. е. когда наблюдается кристаллизация полимера. Чем же объяснить такое своеобразное изменение модуля? Следует предположить, что при  $260$ — $280^\circ$  возникают зародыши кристаллической фазы и далее по этим зародышам протекает более полная кристаллизация полимера. Но образование кристаллических зародышей вызывает разупорядочение в метастабильной жидкокристаллической фазе. Здесь, по-видимому, соблюдается общий принцип, согласно которому переход из одного упорядоченного состояния в другое проходит через аморфизацию полимера. Действительно, истинно кристаллическая решетка полимера не является результатом некоего совершенствования жидкокристаллического упорядочения, а имеет свои строгие параметры, которые можно воспроизвести, только «расстроив» исходный порядок в системе, т. е. нарушив ее жидкокристаллическую организацию.

Как уже отмечалось, фазовые переходы в твердых жесткоцепных полимерах очень мало изучены и, по-видимому, имеют определенные отличия от переходов в гибкоцепных полимерах, где очень высока подвижность звеньев макромолекулярной цепи. Поэтому, приводя описанные

выше эксперименты, можно дать лишь предварительную интерпретацию полученных результатов.

Разнообразие переходов для конкретных полимеров можно проиллюстрировать еще на одном примере, а именно на приводимых в работе [23] результатах термообработки волокон на основе полимера Х-500 (условное наименование одного из *пара*-замещенных полиамидгидразидов). Исходный раствор этого полимера в аprotонном растворителе находился в изотропном состоянии. Равновесная жесткость этого полимера достаточно высока — при растворении его в серной кислоте благодаря протонизации раствор способен переходить в анизотропный. Однако в силу технологических соображений волокно получали из изотропного раствора в аprotонном растворителе. Такие волокна еще до термообработки обладали

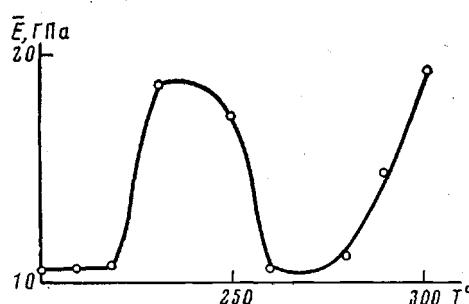


Рис. 9

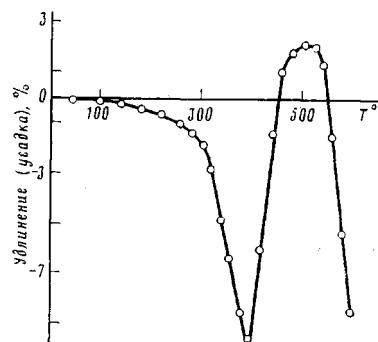


Рис. 10

Рис. 9. Изменение акустического модуля пленок из полифениленбензимидазолтетрафталамида в процессе нагревания образцов при различных фиксированных температурах

Рис. 10. Релаксация внутренних напряжений (усадка) и самопроизвольное удлинение пленок на основе полиарилимида при нагревании

достаточно высокой прочностью и модулем упругости. Не исключено, что уже при формировании происходит частичный переход в жидкокристаллическое состояние. При термической обработке до 400° наблюдается дальнейшее повышение модуля, который возрастает, как видно из приводимой таблицы, более чем в 4 раза.

Следует заметить, что вытяжка волокна в процессе термообработки не превышала 1,7-кратную. Для волокон из гибкоцепных полимеров, не переходящих в жидкокристаллическое состояние, ориентационная вытяжка превышает обычно 3–5- и даже 10-кратную. Малая кратность вытяжки для достижения высоких прочностей свидетельствует о том, что ориентация сводится здесь к простому развороту вдоль оси волокна уже внутренне упорядоченных жидкокристаллических доменов, поскольку для такого разворота достаточна лишь 1–2-кратная деформация системы.

Неравновесное фазовое состояние материалов, получаемых на основе жесткоцепных линейных полимеров, является их наиболее характерной особенностью. Именно поэтому изучение условий таких переходов имеет большое значение. Фиксация неравновесного состояния часто сопровождается и сохранением в первично сформованном материале неотрелаксированных внутренних напряжений. Это особенно характерно для случая формования волокон, когда образующаяся нить проходит под натяжением через осадительную ванну, где гидродинамическое сопротивление достигает значительных величин. Быстрый переход от вязкотекущего в застеклованное состояние способствует накоплению и фиксации неотрелаксированных напряжений. При последующей термической обработке волокна выше  $T_c$  с целью перевода в равновесное фазовое состояние происходит первоначально релаксация этих напряжений, следствием чего является усадка волокна, а затем последующее удлинение в результате реализации фазового перехода в упорядоченное состояние. Поэтому при

повторном нагревании сформованного волокна на кривой деформация — температура наблюдаются два экстремума: первый относится к усадке, а второй — к самопроизвольному удлинению, с последующей усадкой за счет термического распада. На рис. 10 приведен пример такого сочетания усадки и удлинения волокна на основе полиариламида.

Подробное рассмотрение фазовых и релаксационных переходов волокон и пленок, получаемых из жестко- и полужесткоцепенных полимеров, оправдано их важным практическим значением. Однако имеются и другие случаи, в которых также протекают своеобразные фазовые переходы в системах с участием этих полимеров. Укажем кратко два примера своеобразной смены фазовых состояний в этих полимерах.

Из-за малого вклада в изменение свободной энергии при растворении энтропийной составляющей основную роль для жесткоцепных полимеров играет при переводе в раствор энергетическое взаимодействие молекул

**Изменение модуля упругости и разрывной прочности при термической обработке волокна на базе полимера Х-500 [23]**

Температура обработки, °C	Модуль упругости, ГПа	Прочность на разрыв, ГПа	Температура обработки, °C	Модуль упругости, ГПа	Прочность на разрыв, ГПа
Исходное волокно	14,6	0,56	300	53,0	1,10
200	28,0	0,88	350	59,0	1,30
250	48,0	0,96	400	67,0	1,30

растворителя с активными группами полимеров. Именно поэтому часто наблюдается образование аддитивных соединений постоянного молекулярного состава, легко кристаллизующихся при нормальных температурах в виде кристаллосольватов [13]. Это обстоятельство усложняет перевод полимера в раствор при умеренных температурах, как следует из приводившейся выше диаграммы состояния на рис. 2. Растворение исходного полимера связано в этом случае с промежуточным образованием кристаллосольвата, распадающегося при повышенной температуре. Некоторые фазовые превращения с участием изотропной, жидкокристаллической и кристаллосольватной фаз описано в работе [24] для растворов жесткоцепного полимера — поли-*n*-бензамида в серной кислоте, где наблюдаются последовательные переходы от неравновесного изотропного раствора (полученного при охлаждении первоначально стабильного однофазного раствора) через также неравновесное жидкокристаллическое состояние к равновесному кристаллосольватному состоянию. Здесь очень отчетливо проявляется отмеченное ранее своеобразие кинетики зарождения новой фазы в зависимости от степени порядка в ней.

Наконец, имеется еще одна область, в которой взаимные фазовые превращения в системах с жесткоцепными полимерами и их кинетика играют важную роль. Речь идет о возникновении упорядоченных структур биополимеров в процессе природного синтеза. Неоднократно отмечалось, что упорядоченные морфологические образования в таких природных полимерных материалах, как целлюлоза и белки, и специфические свойства последних могут быть связаны с последовательными превращениями в них. Действительно, синтез макромолекул должен приводить к аморфному состоянию полимера вплоть до накопления определенной концентрации. Дальше для жесткоцепных полимеров (целлюлоза, спирализованные белковые молекулы) должен следовать переход в упорядоченное жидкокристаллическое состояние, поскольку жесткие молекулы не могут в силу термодинамических причин находиться в произвольном взаимном расположении выше определенной концентрации. Это может объяснить самоизвольное упорядочение биополимеров, которое проявляется в виде своеобразных морфологических форм, в частности, фибриллярных образований. Кристаллизация полимера, если он способен к кристаллизации, завершает цикл фазовых переходов в природных объектах. Эта гипотеза,

которая может иметь определенное значение при рассмотрении структурной организации биополимеров, изложена в последнее время в работах [25, 26], которые, по-видимому, будут иметь свое продолжение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Г. И., Шейн Т. И. Хим. волокна, 1978, № 2, с. 5.
2. Preston J., Morgan H. C., Black W. B. J. Macromolec. Chem. A, 1973, v. 7, № 1, p. 353.
3. Ćiferri A. Internat. J. Polymeric Mater., 1978, v. 6, № 1, p. 137.
4. Папков С. П. Хим. волокна, 1981, № 4, с. 13.
5. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 60, 73.
6. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977, с. 246.
7. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981, с. 352.
8. Frenkel S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 44, p. 49.
9. Платов Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидккие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 312.
10. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1701.
11. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель, М.: Химия, 1981, с. 272.
12. Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 109.
13. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
14. Parkov S. P. In: Contemporari Topics in Polymer Science. N. Y.: Plenum Press, 1977, v. 2, p. 97.
15. Калашник А. Т., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 455.
16. Majury T. G., Wellard H. J. Internat. Symp. Macromolec. Chem., JUPAC. Torino, 1954.
17. Фоменко Б. А., Перепечкин Л. П., Васильев Н. А., Наймарк Н. И. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 1901.
18. Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Крамаренко Л. Н., Наймарк Н. И., Хрипунов А. К., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 37.
19. Калашник А. Т., Папков С. П., Милькова Л. П., Бобровницкая Н. И., Довбий Е. В., Щетинин А. М., Френкель Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 412.
20. Kwolek S. L. Pat. 3671542 (USA), 1972.
21. Калашник А. Т., Папков С. П., Кудрявцев Г. И., Бобровницкая Н. И., Милькова Л. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2000.
22. Калашник А. Т., Папков С. П., Кожина Г. В., Бобровницкая Н. И., Кудрявцев Г. И., Щетинин В. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 8, с. 561.
23. Valenti S., Alfonso G. C., Ćiferri A., Giordani P., Marrucci G. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 10, p. 3643.
24. Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.
25. Ćiferri A., Krigbaum W. R. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 69, № 2, p. 273.
26. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 26, № 5, с. 1083.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
6.VII.1983

#### MECHANISMS AND KINETICS OF PHASE TRANSITIONS IN RIGID POLYMERS

Parkov S. P., Kalashnik A. T.

#### Summary

The papers concerning the sequence and kinetics of phase transformations in systems containing rigid linear polymers are reviewed. The practical importance of phase and relaxational transitions in these systems and particularly of liquid-crystalline phase state is noted.