

УДК 541.64:536.7:539.2

**О ВЗАЙМНОМ СОЧЕТАНИИ ЖИДКОСТНОГО,
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ
МОРФОЛОГИИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Папков С. П.

Сделана попытка построения диаграммы состояния системы полимер — растворитель, включающей сочетание жидкостного, жидкокристаллического и кристаллического фазовых равновесий. На основании этой диаграммы обсужден вопрос об особенностях морфологии природных полимеров.

Обнаружение жидкокристаллического состояния полимеров и его теоретическое и экспериментальное исследование в последние 20—30 лет позволяют более подробно рассмотреть некоторые вопросы, связанные со взаимным сочетанием различных видов фазового равновесия в системах полимер — растворитель. Если ранее относительно подробно обсуждалось сочетание фазовых равновесий жидкость — жидкость (условно называемого жидкостным равновесием) и кристалл — изотропный раствор (условно называемого кристаллическим равновесием), то в настоящее время в ряде случаев возникает необходимость учитывать и третий вид фазовых равновесий — жидкий кристалл — изотропный раствор (жидкокристаллическое равновесие).

Сущность сочетания различных видов фазового равновесия заключается или в том, что за пределами одного вида фазовых равновесий наступает второй вид равновесия и тогда диаграмма состояния системы изменяет свою форму в местах взаимного пересечения этих двух видов равновесия, или в том, что второй вид фазового равновесия лежит под граничными кривыми первого вида и может быть обнаружен только в результате различия в кинетике установления равновесного состояния (опережающее возникновение фаз второго равновесия). При достижении окончательного равновесия фазы, отвечающие второму виду, исчезают.

Примером первого типа сочетания двух фазовых равновесий может служить взаимное наложение жидкостного и кристаллического равновесий, схематически представленное на рис. 1, где кривая 1 ограничивает область существования фаз кристалл — изотропный раствор ($K+I$), а кривая 2 — область распада системы на две жидкие фазы (I_1+I_2). Конкретный пример такого сочетания приведен Ричардсом [1] для системы ПЭ — нитробензол.

Второй тип сочетания двух фазовых равновесий схематически показан на рис. 2, где кривая 1 отвечает кристаллическому равновесию, а под ней расположена область распада на две жидкие фазы (кривая 2). Если охладить однофазный раствор полимера с концентрацией φ_2^0 (индексу 2 отвечает полимер) от температуры T_0 до температуры T_2 , то ниже T_1 должен наступить распад системы на изотропный раствор и кристаллическую фазу. Но из-за малой скорости образования зародышей кристаллической фазы (обычный случай переохлаждения) система попадает в область распада на две жидкие фазы φ_2' и φ_2'' в точке $\varphi_2^0 T_2$, поскольку зародышеобразование при жидкостном распаде протекает значительно быстрее, чем при кристаллизации. Эти фазы метастабильны в отношении кристаллического равновесия, и через определенное время, необходимое для возникно-

вения зародышей кристаллической фазы, устанавливается равновесие, при котором сосуществуют фазы изотропного раствора φ_2'' и кристаллического полимера $\varphi_2=1$. Этот принцип независимости двух типов равновесий с учетом кинетики возникновения фаз подробно рассмотрен ранее [2, 3]. Он играет важную роль в реальных процессах установления равновесия фаз в системах полимер – растворитель.

Наиболее сложную картину представляет случай взаимного сочетания фазовых равновесий с участием полимеров, образующих в определенных условиях жидкокристаллическую фазу. Для полимерных систем, не содержащих второго компонента (растворителя), классификация соотношений фазовых переходов кристалл=жидкий кристалл=аморфный полимер была дана в работе [4]. В настоящей работе сделана попытка рассмотр-

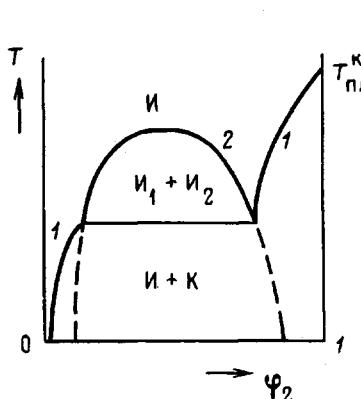


Рис. 1. Взаимное пересечение кривых кристаллического и жидкостного фазовых равновесий в системе полимер – растворитель. Пояснения в тексте

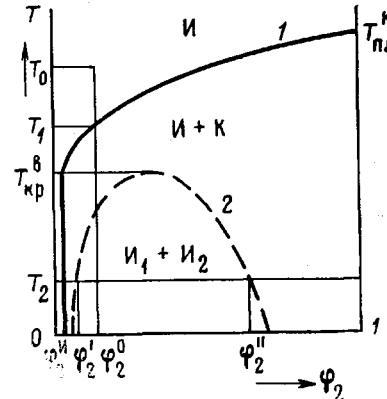


Рис. 2. Положение жидкостного фазового равновесия под кривой кристаллического равновесия. Пояснения в тексте

реть сочетание всех трех видов фазовых равновесий для систем с участием растворителя. При этом обсуждается только тот случай, когда жидкокристаллическое состояние обусловлено линейными жестко- и полужесткоцепочечными полимерами и не затрагиваются примеры образования жидких кристаллов полимерами, содержащими мезогенные группы в цепи или в боковых привесках, соединенные гибкоцепочечными «развязками» (см., например, работу [5]), хотя в принципе некоторые выводы из рассмотренных ниже фазовых равновесий могут быть распространены и на эту группу систем.

За основу диаграммы состояния для жидкокристаллического равновесия взята фазовая диаграмма, вытекающая из расчетов Флори [6] для жесткоцепочных полимеров, с тем дополнением, что так называемая узкая область сосуществования изотропной и анизотропной (жидокристаллической) фаз должна претерпевать резкий изгиб при высоких температурах, превращаясь в точку плавления жидкокристаллической фазы в полимере, не содержащем растворителя, как это будет видно из приводимой ниже схематической диаграммы состояния. Правда, для реальных жесткоцепных полимеров область плавления жидких кристаллов, как, впрочем, и область плавления кристаллического полимера, лежит выше температуры интенсивного термического распада полимера (выше 400–500°), но для принципиальной схемы такое предположение о резком изгибе двухфазной области (изотропный раствор+жидкий кристалл) допустимо.

Левая ветвь кривой кристаллического равновесия для жесткоцепных полимеров резко смешена в область низких концентраций полимера, и равновесная концентрация изотропного раствора быстро нарастает только при повышенных температурах. Очень мала концентрация изотропной фазы и для жидкокристаллического равновесия. Кривая жидкостного равновесия также смешена в область малых концентраций полимера.

Взаимное положение всех трех видов фазового равновесия может существенно изменяться в зависимости от типа полимера и природы растворителя. Чтобы не усложнять рассмотрения приведением всех возможных вариантов сочетаний фазовых равновесий, а также учитывая, что некоторые варианты уже кратко описывались нами для систем, в которых сочетаются жидкокристаллическое равновесие и равновесие изотропный раствор — кристаллосольват полимера [7], приведем лишь вариант, в котором одновременно наблюдаются жидкостное, жидкокристаллическое и кристаллическое равновесия. Такая диаграмма состояния показана схематически на рис. 3. Для удобства описания на рис. 3, б воспроизведен левый нижний участок диаграммы в увеличенном масштабе.

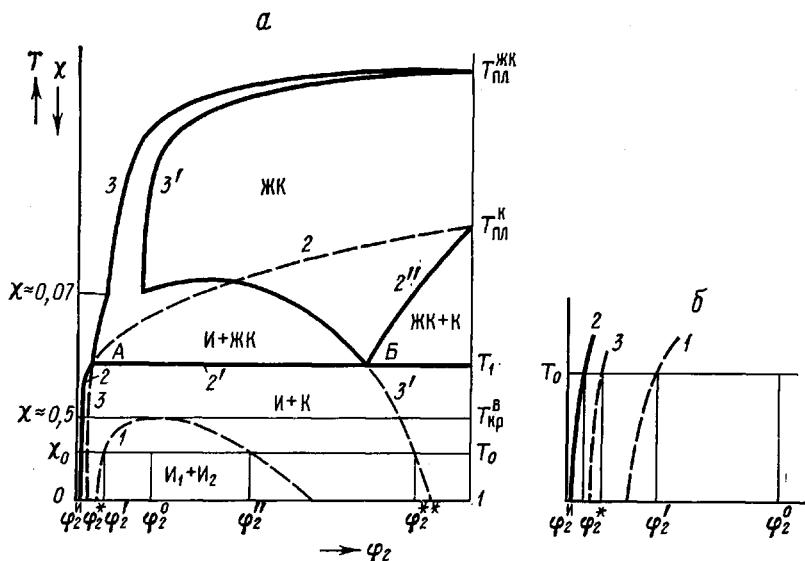


Рис. 3. Взаимное сочетание жидкостного, жидкокристаллического и кристаллического фазовых равновесий в системе полимер – растворитель.
Пояснения в тексте

Отметим, что по оси ординат на этой диаграмме одновременно отложены температура T и эквивалентный ей параметр взаимодействия Хаггинаса χ для систем, в которых эти две величины связаны зависимостью

$$\chi = a + \frac{b}{T},$$

где a и b — константы для заданной системы полимер – растворитель (более редкий случай экстремальной зависимости χ от T здесь не обсуждается).

В представленной на рис. 3 диаграмме состояния кривая 1 отвечает жидкостному равновесию. Она характеризуется верхней критической температурой смешения T_{kp}^B и областью распада на две равновесные жидкые (аморфные) фазы, лежащей внутри этой кривой. Параметр взаимодействия χ вблизи T_{kp}^B отвечает в пределе значению $\sim 0,5$. Для рассматриваемого варианта жидкостное равновесие находится внутри области кристаллического и жидкокристаллического равновесий и может реализоваться только в тех случаях, когда скорость образования зародышей жидкокристаллической и кристаллической фаз в исходной системе невысока.

Кривая кристаллического равновесия (кривая 2) пересекает кривую жидкокристаллического равновесия (кривые 3, 3') в той части, которая отвечает «широкой» области распада на изотропный раствор и жидкий кристалл. В точке пересечения кривых 2 и 3 (точка А) кривая 2 переходит в кривую 2'' и постоянная температура T_i отделяет область фазового равновесия изотропный раствор — кристалл (И+К) от области равновесия изотропный раствор — жидкий кристалл (И+ЖК). При определенной температуре, отвечающей значению $\chi \approx 0,07$ (по расчетам Флори), «широкая» двухфазная область жидкокристаллического равновесия сменяется «узкой» областью равновесия изотропный раствор — жидкий кристалл, влево от которой находится изотропный раствор, а вправо — область однофазного жидкого кристалла переменного состава (ЖК). Во второй точке пересечения кривых кристаллического и жидкокристаллического равновесий (точка Б) температура плавления кристаллического полимера вновь возрастает вплоть до температуры плавления чистого полимера $T_{пл}^K$. Кривая 2'' отделяет область сосуществования двух равновесных фаз (ЖК+К) от области ЖК. Кривая 3' разделяет области И+ЖК и ЖК. Выше и влево от кривой 3 находится область изотропного раствора (И).

При этом следует иметь в виду приведенную выше оговорку относительно того, что область выше температур интенсивного термического распада жестко- и полужесткоцепочных полимеров изображена на диаграмме условно и поэтому она практически может реализоваться только для некоторых систем с относительно низкими температурами переходов кристалл — жидкий кристалл — изотропный раствор. Не исключено, что такие системы могут быть найдены среди полимеров с мезогенными группами, соединенными гибкими «развязками».

На приведенной диаграмме состояния сплошные линии отвечают полному равновесию системы, а штриховые отражают составы метастабильных фаз, возникающих вследствие различий в кинетике распада системы на фазы.

В связи с этим рассмотрим один из важных вопросов, относящихся к морфологии природных полимеров, которые, как правило, имеют жесткие или полужесткие молекулярные цепи. Сюда относятся, например, целлюлоза, коллаген, хитин и некоторые другие полимеры, образующиеся в ходе природного синтеза. В отличие от синтетических полимеров, получение которых связано с относительно продолжительным выделением их из реакционной среды, где в значительной степени успевает установиться стабильное равновесие, природные полимеры, возникающие в результате матричного синтеза, образуют на первой стадии метастабильные растворы, пересыщенные относительно окончательного (равновесного) состава фаз. Природные полимеры, как правило, имеют регулярное строение и способны кристаллизоваться. Но возникновение зародышей кристаллических фаз представляет собой сравнительно медленный процесс с большими индукционными периодами, так как требуется не только простое флуктуационное скопление молекул, но и строгое взаимное расположение их. Следует упомянуть, что, согласно работе [8], появление кристаллической структуры, определенной рентгенографически, наблюдается в хлопковой целлюлозе только на 20–30-е сутки после начала цветения.

Быстрее происходит образование зародышей жидкокристаллической фазы, так как порядок во взаимном размещении молекул в этой фазе менее строгий, чем в кристаллической [9]. Наименьший период индукции характерен для равновесной пары жидких фаз, где достаточно только простое достижение критической концентрации новой фазы в результате флуктуационного скопления молекул. Поэтому следует ожидать, что в случае возникновения нестабильного раствора полимера при его природном синтезе в водной среде дальнейшие фазовые превращения будут происходить в описанном ниже порядке, который вытекает из рассмотренной диаграммы состояния, изображенной на рис. 3.

Предположим, что в ходе синтеза при температуре $T_o(\chi_0)$ появится метастабильный раствор полимера с концентрацией φ_2^0 . В силу сказанного выше первичным актом будет установление жидкостного равновесия с об-

разованием двух фаз φ_2' и φ_2'' . Фаза φ_2'' сильно пересыщена в отношении как жидкокристаллического, так и кристаллического равновесия. Дальнейший этап фазовых превращений заключается в переходе к жидкокристаллическому равновесию с образованием изотропного раствора φ_2^* и анизотропного (жидкокристаллического) раствора φ_2^{**} . При этом следует иметь в виду, что фаза φ_2'' относительно подвижна и склонна к деформационным преобразованиям. Поэтому не исключена частичная ориентация макромолекул в этой фазе под влиянием концентрационных потоков или слабых внешних механических полей, возникающих, по-видимому, в клеточных организмах в процессе их жизнедеятельности. Жидкокристаллическая фаза в условиях частичной ориентации макромолекул растет предпочтительно в одном из направлений. Об этом убедительно свидетельствуют про-

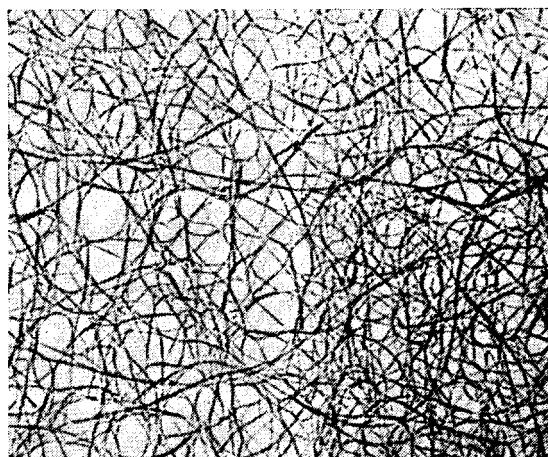


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок поли-*n*-бензамида, осажденного ацетоном из разбавленного (1%-ного) раствора в ДМАА

веденные нами эксперименты по осаждению из разбавленных растворов полимеров, образующих жидкокристаллическую фазу. На рис. 4 показан электронно-микроскопический снимок поли-*n*-бензамида, осажденного из раствора в ДМАА на поверхности ацетона [10]. При таком осаждении система попадает в область пересыщения относительно жидкокристаллического состояния (резкое возрастание χ). Обращает на себя внимание значительная асимметрия частиц полимера [9]. Не исключено, что и при синтезе природных полимеров фазовые переходы изотропный раствор — жидкий кристалл сопровождаются образованием таких же асимметричных частиц полимера.

Последующее преобразование метастабильной жидкокристаллической фазы в стабильную кристаллическую протекает особенно медленно и при этом не нарушает в основном морфологическую структуру, приобретенную жидкокристаллической фазой. Таким образом, образующаяся на заключительном этапе кристаллическая фаза будет иметь своеобразную фибрillярную (асимметричную) структуру, характерную для большинства природных линейных полимеров в растениях и животных тканях.

Проблема морфологической организации природных полимеров вызывает в последнее время большой интерес. Булиган [11], а также Чиффери и Кригбаум [12] считают, что она обусловлена прохождением системы через жидкокристаллическое состояние. В первой из этих работ было высказано лишь предположение о возможности такого перехода, в то время как во второй сделана попытка построить соответствующие диаграммы состояния, исходя из кривых жидкокристаллического равновесия и расчетных

кривых температур плавления кристаллического и жидкокристаллического полимеров в смеси с растворителем.

В работе [12] вызывает сомнение правильность выбора соотношения между температурами плавления кристаллической и жидкокристаллической фаз. Плавление жидкокристаллической фазы происходит при более высоких температурах (соответственно при более низких значениях χ), чем $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы, если исходить из того, что эти системы относятся, как правило, к энантиотропным. Что касается области равновесия между жидким кристаллом и кристаллическим полимером (ЖК+К), то, как следует из диаграммы на рис. 3, предельная (высшая) температура существования этих двух фаз находится при $T_{\text{пл}}^*$, а нижняя граница определяется температурой, при которой происходит пересечение кривых кристаллического и жидкокристаллического равновесий (T_1 на диаграмме рис. 3). В работе [12] диаграмма состояния нарушает также правило фаз, которое требует постоянства температуры (соответственно χ), разделяющей двухфазные области кристаллического и жидкокристаллического равновесий. Тем не менее общий вывод, сделанный авторами, следует признать правильным. Он сводится к тому, что в принципе возможен переход к кристаллическому состоянию полимера через жидкокристаллическую фазу при сохранении асимметричной структуры последней.

Приведенная на рис. 3 диаграмма состояния более строго отвечает правилу фаз и взаимному расположению температур фазовых переходов и одновременно уточняет ситуацию с положением кривых, отделяющих двухфазные области от изотропного раствора для всех трех видов фазового равновесия. При построении этой диаграммы предусмотрены следующие соотношения между концентрациями изотропных и равновесных с ними концентрированных фаз. Наименьшая концентрация равновесной изотропной фазы при одной и той же температуре (при одинаковом значении χ) должна быть характерна для кристаллического равновесия, поскольку эта концентрация зависит от соотношения кинетической энергии макромолекул и энергии кристаллической решетки, которая превышает энергию связи между макромолекулами в жидкокристаллической фазе. Соответственно концентрация изотропной фазы для жидкокристаллического равновесия будет меньшей, чем концентрация такой же фазы для жидкостного равновесия. Этим и определяется взаимное положение кривых фазового равновесия в левой нижней части общей диаграммы состояния (рис. 3, б). При накоплении в процессе синтеза определенной концентрации полимера, превышающей концентрацию изотропной фазы, характерной для жидкостного равновесия, фазовые превращения в силу указанного различия в кинетике зарождения новых фаз должны проходить в следующем порядке: метастабильная жидкая фаза \rightarrow метастабильная жидкокристаллическая фаза \rightarrow стабильная кристаллическая фаза. Следствием этого является сохранение в закристаллизованном полимере той морфологической особенности (асимметричный, «фибриллярный» характер), которая типична для промежуточного жидкокристаллического состояния полимера. Действительно, фибриллярное строение таких природных полимеров, как целлюлоза, хитин, некоторые виды белков (например, в мышечных тканях), отчетливо выявляются при исследовании их морфологической структуры.

Естественно, что рассмотренная схема фазовых превращений в природных полимерах, задающая морфологию конечной полимерной системы, является лишь наиболее вероятной гипотезой и нуждается в более тщательной разработке. Однако трудно представить альтернативную схему, которая объясняла бы самопроизвольную фибриллярную организацию природных полимерных веществ и соответственно их особые свойства. Следует ожидать последующих исследований в этом направлении, если иметь в виду важность объяснения специфической морфологии природных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richards R. B. Trans. Farady Soc., 1946, v. 42, № 1, p. 40.
2. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
3. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981.
4. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1701.
5. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М.: Химия, 1980.
6. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, Т. 256, № 1, p. 60.
7. Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, p. 109.
8. Kulshreshtha A. L. Cellulose Chem. Technol., 1973, v. 7, № 3, p. 342.
9. Parkov S. P. In: Contemporary Topics of Polymer Science, V. 2, N. Y.: 1977, p. 97.
10. Папков С. П., Бандуран С. И., Иовлева М. М. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 370.
11. Булиган И. В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блумштейна А. М.: Мир, 1981, гл. 8.
12. Gifterri A., Krigbaum W. R. Molec. Cryst. Liquid. Cryst., 1981, v. 69, № 3, p. 273.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
13.X.1982

LIQUID, LIQUID-CRYSTALLINE AND CRYSTALLINE PHASE EQUILIBRIA IN RELATION WITH THE PROBLEM OF MORPHOLOGY OF NATURAL POLYMERS

Parkov S. P.

Summary

An attempt to draw the phase diagrams of the polymer-solvent system including the combination of liquid, liquid-crystalline and crystalline phase equilibria is made. On the basis of this diagram the features of morphology of natural polymers are discussed.