

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Панков С. П.

### *Обзор*

Рассмотрены фазовые превращения, происходящие при переработке полимеров в технические материалы. Специфика фазовых переходов обусловлена возникновением неравновесных состояний полимеров в ходе технологических процессов переработки. Их анализ основывается на принципах последовательности фазовых превращений и взаимной независимости отдельных типов фазовых равновесий. Приведены примеры таких переходов для некоторых полимерных систем.

Цель настоящего обзора заключается в том, чтобы привлечь внимание исследователей в области физики и химии полимеров к тем явлениям фазовых превращений в полимерных системах, которые имеют место при их переработке в практические материалы. Здесь мы ограничиваемся только процессами переработки полимеров, опуская те превращения, которыми сопровождаются приемы синтеза полимеров, что составляет предмет отдельных исследований.

Специфика технологии переработки полимеров заключается прежде всего в использовании процессов, протекающих в ограниченные по времени сроки, что приводит в большинстве случаев к возникновению термодинамически неравновесных систем с незавершенными процессами релаксационных и фазовых переходов и обуславливает трудности достижения необходимых качественных характеристик получаемых материалов.

Для некристаллизующихся полимеров, перерабатываемых преимущественно путем перевода в вязкотекучее состояние и формования изделия, например путем экструзии, с последующим отверждением при понижении температуры, отсутствуют фазовые превращения и задача заключается в основном в создании относительно благоприятных условий для проведения релаксационных процессов.

Но объем подлежащих переработке аморфных (некристаллизующихся) полимеров, к которым относятся, в частности, атактический полистирол и полиакрилаты, а также некоторые другие стереонерегулярные полимеры, относительно невелик. В большинстве случаев переработке подвергаются кристаллизующиеся полимеры, а также полимеры, способные образовывать жидкокристаллические системы. При этом благодаря той же временной специфике переработки наиболее часто имеют дело с рядом промежуточных нестабильных состояний, связанных или с малыми скоростями спонтанного возникновения зародышей кристаллической фазы, или с образованием метастабильных кристаллических модификаций, или, наконец, с возникновением промежуточного мезофазного (жидкокристаллического) состояния.

Вообще явление образования при фазовых переходах промежуточных метастабильных состояний низкомолекулярных систем было рассмотрено еще Оствальдом, который отметил, что равновесная фаза появляется постепенно через последовательные формы полиморфных состояний. Это явление особенно характерно для полимерных систем, фазовые превращения в которых связаны, в частности, с относительно невысокой кинетической

подвижностью звеньев макромолекулярной цепи. В этих случаях соблюдаются принцип взаимной независимости различных видов фазового равновесия, описанный на примере систем полимер – растворитель [1]. Для этих явлений С. Я. Френкелем [2] было предложено понятие термокинетического подхода к процессам фазовых переходов.

Проследим возможные варианты промежуточных неравновесных состояний на примере некоторых реальных полимерных систем, возникающих в связи с различными технологическими приемами их переработки в изделия, и отметим те еще недостаточно полно изученные явления, которые нуждаются в дальнейших исследованиях для развития представлений, лежащих в основе теории переработки полимеров.

Процессы переработки легко кристаллизующихся полимеров с температурой плавления, лежащей ниже области интенсивного термического распада, относительно просты, особенно если отсутствуют промежуточные метастабильные кристаллические модификации. Переход расплава после формования изделия в отверждение состояние совершается главным образом путем быстрой кристаллизации еще до достижения точки стеклования системы, которая, кстати, может находиться значительно ниже нормальной температуры эксплуатации, как это имеет место, например, для полиэтилена. Скорость его кристаллизации очень высока и степень кристалличности, учитывая полидисперсность кристаллитов, может достигать 85 %. Более того, для получения незакристаллизованного ПЭ путем охлаждения расплава потребовалось бы очень быстрое снижение температуры ниже точки стеклования, что представляет исключительно трудную практическую задачу. Но ПЭ составляет в этом отношении специфическое исключение.

Следует попутно отметить, что кристаллизация полиэтилена, как и многих других полимеров, ускоряется при наличии в расплаве остатков кристаллитов, не успевших еще разрушиться при плавлении исходного полимера (гетерогенная кристаллизация). Только при медленном образовании расплава и при температурах, превышающих температуру плавления полимера, кристаллизация при охлаждении проходит по спонтанно образовавшимся зародышам. Подробнее это обстоятельство описано в обзоре Тагера по метастабильности полимерных систем [3]. Однако указанные различия в скоростях протекания процессов кристаллизации ПЭ не играют существенной роли, так как степени переохлаждения обычно очень велики и практически спонтанное зародышобразование происходит очень быстро. В других же случаях, особенно для полимеров с высокими температурами стеклования, при охлаждении может наступить стеклование системы и полимер сохранится в аморфном состоянии, как это будет отмечено далее при рассмотрении некоторых полимерных систем. В таких случаях необходимо считаться с эффектом кристаллизации по остаточным зародышам.

В ряду полиолефинов следующий их представитель – ПП хотя и обладает способностью к быстрой кристаллизации, тем не менее при его охлаждении из расплава наблюдаются другие явления, на которых следует кратко остановиться. При быстром охлаждении расплава изотактического ПП до относительно невысоких температур возникает неравновесная (метастабильная) модификация, в первоначальных исследованиях Натта [4] обозначенная как мезоморфная. Эта модификация устойчива в продолжение очень длительного времени при температуре ниже 60°. По мнению Вундерлиха [5], данная модификация при нормальной температуре относится к конформационно разупорядоченным (condis-) стеклам. Переход в стабильную кристаллическую форму при повышении температуры экзотермичен с энталпией перехода  $-0,6$  кДж/моль. Теплота плавления стабильных кристаллов ПП, напротив, составляет около 6,9 кДж/моль. Не исключено, что это явление промежуточного перехода ПП в метастабильную модификацию имеет место при формировании его из расплавов путем быстрого охлаждения пленок. Последующее нагревание их в условиях высокой ориентационной вытяжки приводит к образованию легко фибрillизующихся материалов (пленочных витей), причем промежуточная метастабильная

модификация способствует такому ориентационному преобразованию с фазовым переходом в стабильную кристаллическую fazу [6].

При переработке других полимеров через расплав, первой стадией которой является также плавление исходного кристаллического полимера (фазовый переход от кристаллического полимера к аморфному расплаву), наблюдаются различные варианты последующих фазовых превращений при охлаждении в зависимости от типа полимера и скорости охлаждения расплава. Наибольший практический интерес представляет технология формования синтетических волокон, и в первую очередь получение этих волокон из двух наиболее крупномасштабных по производству полимеров — поликарбоната (ПА-6) и ПЭТФ.

При быстром охлаждении нитей, сформованных из расплава поликарбоната в прядильной шахте, первоначально возникает метастабильная  $\gamma$ -модификация полимера с псевдогексагональной кристаллической решеткой. При последующей ориентационной вытяжке при повышенных температурах эта модификация переходит в устойчивую  $\alpha$ -модификацию с моноклинной решеткой. Здесь так же, как и в случае ПП, фазовый переход от метастабильной модификации к стабильной способствует протеканию ориентационных процессов (через разрушение — временную аморфизацию — метастабильную модификацию). Подробное рассмотрение этого процесса приведено в работе Гойхмана и Соломко [7].

Отметим попутно, что проблема фазовых переходов в процессе ориентационного преобразования волокна, в частности на основе ПА, приобретает исключительно важное значение в связи с большой ролью ориентированного состояния этих материалов, обеспечивающего их повышенные прочностные свойства. Но и при получении литьевых (блочных) полiamидных материалов необходимо также учитывать отмеченные выше фазовые превращения.

В отличие от относительно быстро кристаллизующегося (хотя и в промежуточной кристаллической модификации) поликарбоната формование из расплава волокон на основе ПЭТФ характеризуется очень малыми скоростями кристаллизации. Как правило, получаемые в прядильной шахте волокна из этого полимера переходят в стеклообразное (аморфное) состояние практически без существенной кристаллизации. Только последующая тепловая обработка при повышенных температурах, сопровождаемая ориентационными процессами, приводит к получению закристаллизованного материала. Отметим, однако, что при относительно продолжительном выдерживании свежесформованного волокна, особенно во влажной атмосфере, способствующей реализации частичной подвижности ( $\beta$ -релаксационные переходы), эти волокна оказывают повышенное сопротивление ориентационной вытяжке, что может свидетельствовать о частичном протекании процесса кристаллизации по сохранившимся или вновь образовавшимся в ходе первоначального формования кристаллическим зародышам. Здесь, кстати, следует еще раз напомнить, что вообще этот важный процесс ориентационной вытяжки волокнистых полимерных материалов протекает, как правило, через преобразование аморфных (или метастабильных кристаллических) полимеров в стабильные кристаллические модификации.

Через состояние расплава перерабатываются и некоторые другие кристаллизующиеся полимеры. Не задаваясь целью перечислить такие полимеры (они по скорости кристаллизации лежат в основном между приведенными выше полимерами), отметим один своеобразный случай, в котором конечной задачей оказывается не осуществление кристаллизационного процесса, а, наоборот, сохранение сформованного из расплава изделия по возможности в неравновесном аморфном состоянии. Речь идет о получении изделий из поликарбонатов, в частности из поликарбоната на основе бисфенола А. Этот полимер плавится при температуре около 220–230° с образованием очень вязкого расплава. Чтобы облегчить формование изделий и предупредить термический спад из-за высокой температуры, которая потребовалась бы для снижения вязкости, в полимер вводят добавку пластификатора. Но эта добавка не должна быть значительной, чтобы при охлаждении изделий полимер сохранился в застеклованном аморфном со-

стояний, т. е. не успели бы пройти хотя бы в небольшой степени кристаллизационные процессы. Введение повышенных количеств пластификатора приводит к повышению подвижности и к кристаллизации, что ухудшает одновременно прозрачность и твердость получаемого материала, т. е. те свойства, которые особо важны для оптических изделий. Особенности кристаллизации поликарбонатов на основе бисфенола А подробно исследованы Галлезом [8].

Переходя от полимеров, перерабатываемых через расплав, к другим типам полимеров, которые из-за высоких температур плавления (выше области интенсивного термического распада) не могут быть преобразованы в изделия через расплав, отметим, что существуют в принципе два технологических приема их переработки.

Первый заключается в первоначальном переводе полимера в раствор в легко летучем растворителе и после формования изделия (преимущественно пленок и лаковых покрытий) в испарении растворителя. Примером может служить получение пленок для кино- и фотоматериалов на основе ацетатов целлюлозы. Как правило, в этом конкретном случае кристаллизация полимера не имеет места или протекает в очень малой степени, хотя даже при несколько пониженном замещении гидроксильных групп на ацетатные полимер может быть получен в частично кристаллическом состоянии [9, 10].

Кроме того, полная замена гидроксильных групп на ацетатные вызывает более быструю кристаллизацию благодаря отсутствию нарушения регулярности полимера. С этим явлением связана неудачная попытка переработки в волокна продуктов полного ацетилирования целлюлозы непосредственно из реакционных сиропов, получаемых при ацетилировании. Кристаллизация приводит к застудневанию сиропа (раствора триацетата целлюлозы в реакционной смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида).

Другой принципиальный прием получения материалов через растворы из полимеров, не способных плавиться без термического распада, заключается в формировании изделий (например, волокон и пленок) путем выделения твердого полимера осаждением его в нерастворяющихся средах (осадительных ваннах).

Теоретические основы фазовых равновесий в растворах полимеров были разработаны после установления факта подчиняемости этих растворов правилу фаз [11]. Термодинамический анализ фазового равновесия в таких системах с применением основ статистической механики был впервые проделан Хаггинсом и Флори [12]. При исследовании процессов переработки полимеров обычно используют приемы топологического анализа диаграмм состояния системы полимер – растворитель, как это описано, например, в работах [1, 13].

Формование изделий из кристаллизующихся полимеров через растворы имеет особое значение при получении волокон и пленок. Растворитель для полимера выбирают таким образом, чтобы верхняя критическая температура совместимости полимера и растворителя находилась значительно ниже температуры переработки, а сформованную жидкую нить (пленку) проводят через осадительную ванну, в которой происходит потеря растворимости полимера и распад раствора на две фазы (система при заданной температуре оказывается ниже ВКТС). При описании фазового равновесия в этих системах вместо температуры можно использовать параметр взаимодействия Хаггинаса  $\chi$ , в большинстве случаев обратно пропорциональный температуре и лишь для некоторых систем имеющей экстремальную зависимость от температуры (для систем с НКТС).

Состав осадительных ванн обычно представляет собой смеси нерастворителя с растворителем, что позволяет регулировать свойства и состояние образующейся двухфазной полимерной системы.

Здесь особую роль играет отмеченное выше явление последовательности фазовых переходов. Как правило, попадание раствора полимера в ванну, содержащую нерастворитель (осадитель), приводит первоначально к образованию двух аморфных фаз, одна из которых представляет собой

очень разбавленный раствор полимера (практически чистая смесь растворителя и осадителя, если не учитывать легко растворимые низкомолекулярные фракции полимера), а другая — концентрированный раствор полимера. Эта система нестабильна в отношении кристаллического состояния полимера, и на последующей стадии в ней с большей или меньшей скоростью (в зависимости от типа полимера, температуры и состава осадительной ванны) проходит кристаллизация полимера, особенно в концентрированной по полимеру фазе, которая оказывается резко пересыщенным раствором. Это, собственно, и представляет собой процесс «отверждения» полимера уже в виде сформованного материала.

Не касаясь тонких деталей этого процесса формования полимерных материалов, в частности условий диффузионного проникновения в формующееся волокно (пленку) осадителя и обратной диффузии растворителя в осадительную ванну, что относительно подробно рассмотрено в литературе [14], следует все же остановиться на некоторых особенностях самого процесса фазовых превращений и реологических изменений, обусловленных этими превращениями.

Если при формировании изделий необходимо одновременно с превращением полимера в отверженную систему провести и ориентационное преобразование ее с целью достижения необходимых физических (механических) характеристик, как это типично, например, для волокон, то определенная последовательность фазовых переходов от аморфного до равновесного кристаллического состояния создает благоприятные условия.

Первоначально образовавшаяся гетерогенная система состоит из концентрированной по полимеру фазы, в которую включены дискретные участки низкой концентрации. Матрица концентрированной фазы определяет реологическое поведение системы и позволяет провести ориентационные процессы на стадии, предшествующей кристаллизации полимера. Тонкое регулирование состава этой матрицы достигается соответствующим выбором состава осадительной ванны в согласии с фазовой диаграммой системы. Если концентрация полимера в матричной фазе, а соответственно и эффективная вязкость ее относительно невелики, то ориентация макромолекул будет незначительной и последующая кристаллизация полимера зафиксирует систему, содержащую в готовом материале своеобразную «память» о высокой гетерогенности системы, характерной для промежуточной структуры формующегося волокна. Наконец, если состав осадительной ванны таков, что, согласно диаграмме фазового равновесия, распад на фазы приведет к очень высокой концентрации матричной фазы, близкой к застеклованному состоянию с очень высокой эффективной вязкостью, то проведение процесса ориентации до наступления кристаллизации будет затруднено. Искусство выбора технологических условий формования основывается именно на учете особенностей диаграммы состояния системы на стадии первоначального распада ее на аморфные фазы. К сожалению, трудности снятия диаграмм состояния в этих быстро протекающих процессах часто не позволяют точно определить количественные параметры равновесия, в связи с чем подбор условий «осаждения» полимера проводится, как правило, эмпирически, хотя это не отменяет принципа учета типа диаграммы равновесия фаз при анализе теоретических основ технологии формования.

Примером систем, перерабатываемых по методу формования из растворов полимера, может служить получение волокон из ПАН и его сополимеров. В качестве осадительных ванн используются водные растворы, концентрация растворителя в которых выбирается с учетом регулирования свойств образующейся в процессе осаждения «остовообразующей» полимерной фазы.

Особенно сложной оказывается переработка полимеров через раствор в тех случаях, когда химический состав полимера изменяется непосредственно в ходе формования волокна, что резко изменяет условия фазового равновесия. Это имеет место при получении волокон из целлюлозы по так называемому вискозному методу. Ограниченный круг «прямых» растворителей для целлюлозы заставляет для перевода ее в раствор производить частичную этерификацию сероуглеродом с образованием ксантоценовых

групп, блокирующих часть гидроксильных групп и способствующих таким образом растворимости целлюлозы в разбавленной щелочи. Осаждение раствора ксантогената целлюлозы (вискозы) с целью выделения полимера производится в ваннах, содержащих серную кислоту. При этом происходит относительно быстрое омыление эфира до целлюлозы и потеря растворимости. Но одновременно омыление эфира приводит к быстрой кристаллизации целлюлозы как регулярного полимера. Поэтому необходимо для проведения ориентационных процессов использовать тот момент первоначального распада на аморфные фазы, когда омыление эфира прошло не до конца и оставшиеся неомыленные эфирные группы еще обеспечивают нерегулярность целлюлозы и тем самым препятствуют ее быстрой кристаллизации. Именно в тонком регулировании процессов осаждения и начальной кристаллизации заключается главная особенность технологии получения волокон по вискозному методу.

Кстати, поиски методов переработки целлюлозы через «прямые» растворители (без применения экологически вредного вискозного процесса, связанного с применением сероуглерода) осложняются фактом быстрой кристаллизации целлюлозы, в которой гидроксильные группы ее не заблокированы эфирными группами, т. е. не нарушена регулярность строения ее макромолекул. Замедление кристаллизации может быть, в частности, достигнуто использованием водных осадительных ванн, в которых активность воды, способствующая быстрой кристаллизации, резко снижена за счет введения в осадительные ванны некоторых органических веществ, связывающих воду.

Касаясь проблемы растворимости полимеров, заметим попутно, что переработка полимеров через растворы связана с фазовыми переходами не только в процессах непосредственного формования материала, но и на стадии первичного получения раствора. Одним из важных моментов в данной области является проблема стабильности растворов. Если, например, при получении раствора для более полного растворения полимера система подвергалась нагреванию, то после охлаждения раствор может быть на непродолжительное время молекулярно однородным (однофазным), но во времени проявится его нестабильность и пройдут процессы фазового превращения. Этот случай характерен, например, для водных растворов ПВС (с небольшим замещением гидроксильных групп на ацетатные) или для растворов ПАН в ДМФА. При хранении таких растворов наблюдается постепенное повышение вязкости вплоть до гелеобразования (за счет локальной кристаллизации).

В последние десятилетия был проявлен исключительно большой интерес к полимерным системам, способным переходить в ЖК-состояние. Такое фазовое состояние, промежуточное по молекулярному порядку между аморфным и истинно (трехмерноупорядоченным) кристаллическим состояниями, представляет особое практическое значение в отношении переработки полимеров в ориентированные материалы благодаря тому, что частичное (жидкокристаллическое) упорядочение уже предопределяет легкую трансформацию получаемого материала в состояние с исключительно высокой взаимной ориентацией макромолекул. Это приводит непосредственно к резкому повышению механических (прочностных) свойств таких материалов.

Полимеры на основе макромолекул с высокой равновесной жесткостью цепи типа, например, ароматических полиамидов с *пара*-положением фенильных групп в цепи переходят в ЖК-состояние в некоторых растворителях при достижении умеренных концентраций полимера в растворе. При переработке таких растворов по методу «осаждения» в соответствующих средах они или приобретают двухфазную аморфную структуру, быстро переходящую в ЖК-структуру, или сохраняют исходное ЖК-состояние (переменного состава) с высокой концентрацией полимера в этой фазе. Затем при термической обработке полученных материалов происходит переход в трехмерное кристаллическое состояние [15].

Не касаясь деталей технологического процесса, отметим, что таким путем были получены, в частности, волокна с очень высокой прочностью

(выше 3,5 ГПа). Примером этого могут служить волокна на основе поли-*n*-фенилентерефталамида (кевлар в США и терлон в СССР), а также на основе других жесткоцепных полимеров.

Фазовое равновесие в указанных системах изучено подробно в работах Флори и в цикле работ советских исследователей [16–18].

Жесткоцепные полимеры типа поли-*n*-фенилентерефталамида имеют очень высокую температуру плавления (выше области интенсивного термического распада) и поэтому перерабатываются исключительно через растворы (в концентрированных неорганических кислотах). Введение в цепь жесткоцепных макромолекул коротких гибкоцепных участков между жесткими фрагментами позволяет снизить температуру плавления за счет увеличения энтропийной составляющей свободной энергии. При правильном выборе соотношения между жесткими («мезогенными») и гибкими фрагментами сохраняется способность полимера находиться в ЖК-фазе. Примерами таких сополимеров могут служить сополиэфиры с различными «развязками» между *пара*-ароматическими ядрами. Они описаны, в частности, в обзоре Скороходова [18, с. 161–189]. Данные сополимеры способны перерабатываться уже через расплавы, т. е. более экономичным путем, чем через растворы. При этом удалось получить пластмассы в несколько раз более прочные, чем термопласти из обычных гибкоцепных полимеров. Переход к закристаллизованному полимеру совершается в таких случаях через ЖК-состояние, способствующее образованию анизотропных участков, играющих роль своеобразного армирующего материала в массе полимера.

Другой вид ЖК-полимеров — гибкоцепные полимеры, содержащие мезогенные группы, присоединенные к основной макромолекулярной цепи через гибкоцепные «развязки» типа метиленовых цепочек, соответствующая длина которых позволяет таким мезогенным группам вести себя относительно «самостоятельно». Фазовые превращения с возникновением ЖК-образований обусловлены в основном поведением самих мезогенных групп. Этот тип полимеров и технологические основы приготовления из них соответствующих материалов, обладающих принципиально свойствами низкомолекулярных жидкых кристаллов с учетом специфики поведения полимерной системы в целом, рассмотрен подробно в монографии Платэ и Шибаева [19] и в обзорной статье работы [18, с. 190–244].

Возвращаясь к жесткоцепным полимерам типа поли-*n*-фенилентерефталамида, способным приобретать ЖК-состояние, следует отметить одно обстоятельство, важное для характеристики фазовых превращений в образуемых ими системах. Данные полимеры наряду с высокой температурой плавления показывают также очень слабую растворимость в обычных растворителях из-за малого вклада энтропийного члена в изменении свободной энергии, и их перевод в раствор может быть стимулирован за счет энタルпийного фактора. Это реализуется при использовании концентрированных кислот (в частности, серной кислоты), которые образуют солевые соединения с амидными группами полимера. Но образование таких соединений приводит к тому, что полимер кристаллизуется при нормальной температуре в виде кристаллосольватов с кратным мольным соотношением полимер — кислота.

Таким образом, уже при растворении полимера при нормальной температуре возникает новое фазовое равновесие: кристаллосольват полимера — низкоконцентрированный раствор полимера в кислоте. Система находится при этом в твердообразном кристаллическом состоянии и переход в ЖК-состояние (при определенном суммарном содержании полимера) осуществляется при повышенной температуре, когда происходит плавление кристаллосольвата (обычно инконгруэнтное плавление с распадом химической связи амидная группа — кислота). И только выше температуры плавления кристаллосольвата (и одновременно ниже температуры деструктивного распада или химического разложения полимера в кислоте) оказывается возможной переработка ЖК-системы в технические полимерные материалы (волокна) с последующим фазовым превращением в кристаллический полимер. Диаграмма фазового равновесия в системе жесткоцепной полимер — растворитель очень сложна, и, хотя ее общий вид был описан в работе [20], все же

предстоит еще провести существенные дополнительные исследования с целью ее уточнения. Это особенно важно, учитывая большое практическое значение в области переработки полимеров.

Завершая краткий обзор фазовых превращений в полимерных системах, подвергаемых технологической переработке в практические материалы, следует упомянуть еще несколько систем, фазовое состояние которых представляет специальный интерес.

Сюда следует отнести, в частности, переработку такого специфического полимера, как ПТФЭ. Этот полимер, обладающий рядом особо важных свойств (химическая стойкость, низкий коэффициент трения в паре с другими твердыми поверхностями), отличается нерастворимостью практически в любых средах. Его переработка производится преимущественно механическим путем или путем формования его дисперсии в других полимерах с последующим «спеканием» дисперсии после выжигания матричного полимера. Температура плавления ПТФЭ составляет  $327^{\circ}$ , но выше этой температуры он образует столь высоковязкую систему, что монолитизация дисперсии может быть частично достигнута только при нагревании до  $\sim 370\text{--}400^{\circ}$ . Для ПТФЭ ниже температуры плавления имеется несколько полиморфных кристаллических состояний, связанных с температурными изменениями спиральности макромолекул. Не исключено, что фаза, находящаяся между  $30$  и  $327^{\circ}$ , представляет собой смектическую мезофазу [21, 5].

Особый класс систем – блок-сополимеры, в которых специфика фазового равновесия с жидкостями определяется избирательным взаимодействием с растворителями отдельных блоков в цепи и кристаллизационные процессы затрагивают только один вид блоков. Это приводит к возникновению самых разнообразных по структуре систем, что имеет важное значение для определения свойств таких материалов.

Отметим попутно, что случаи локальной кристаллизации в полимерах за счет протяженных участков, сохраняющих в полимере регулярность при интегральной нерегулярности макромолекулы в целом, приводят в некоторых случаях к возникновению явлений гелеобразования в растворе. Этот интересный вопрос также заслуживает подробного изучения. Так, в частности, при переработке ПВХ путем его пластификации большим количеством пластификатора образуется система с высокой обратимой деформацией, обусловленной локальной кристаллизацией при наличии участков незакристаллизованных цепей. Этот полимер, широко используемый в практике, обладает, как правило, невысокой регулярностью (синдиотактичностью). Тем не менее присутствие небольших регулярных последовательностей обуславливает возможность локальной кристаллизации, что препятствует необратимому течению такой системы.

Еще одно обстоятельство представляет интерес для анализа фазовых переходов в пластифицированных системах. Речь идет о формировании изделий путем экструзии ПВХ, в который добавляют, но уже в небольших количествах, пластификатор с целью снижения температуры переработки. Такое добавление пластификатора должно привести к снижению температуры стеклования и одновременно снизить прочностные свойства материала. Снижение температуры стеклования действительно происходит, но прочность (и модуль упругости) не понижается, а, наоборот, повышается. Это явление получило название «антипластификации». Сущность его заключается в том, что введение пластификатора повышает подвижность звеньев макромолекулы и способствует частичной кристаллизации полимера. Прочность и особенно модуль упругости кристаллической составляющей выше, чем у аморфного полимера, что и сказывается на суммарных механических показателях такой системы [22].

В изложенном выше материале настоящего обзора рассмотрены только некоторые примеры фазовых превращений в полимерных системах, протекающих при переработке этих систем в технические материалы. Но и приведенных примеров достаточно для того, чтобы продемонстрировать как практическую важность таких превращений, так и теоретическое значение их для анализа принципиальных основ переработки полимеров. Из обзора

вытекает необходимость дальнейшего изучения проблем фазовых превращений в полимерах. Особое значение приобретает учет неравновесных состояний, возникающих обычно в ходе переработки полимеров в практические материалы, причем специальное значение имеют принципы последовательности фазовых переходов и взаимная независимость отдельных видов фазового равновесия, о чем упоминалось в ходе изложения материала обзора. Следует иметь в виду, что все эти закономерности характерны не только для переработки полимеров в технические материалы. Фазовые превращения имеют место и в таких областях, как переработка пищевых продуктов, на что не обращалось до последнего времени должного внимания. Что касается биологических процессов, а также такой интенсивно развивающейся дисциплины, как применение полимеров в медицине, то явления фазовых превращений в этих областях также заслуживают серьезного внимания и нуждаются в специальных исследованиях. Но это выходит за рамки настоящего обзора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М., 1981. 272 с.
2. Френкель С. Я. // Курс физики полимеров/Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. М., 1976. С. 9.
3. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1347.
4. Natta G., Peraldo M., Corradini P. // Rend. Accad. Naz. Lincei. 1959. V. 24. P. 14.
5. Wunderlich B., Grebowicz J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 2.
6. Зверев М. П., Папков С. П. // Хим. волокна. 1984. № 2. С. 30.
7. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1983. Т. 18. С. 92.
8. Gallez F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 18. P. 1367.
9. Козлов П. В., Герт Е. В. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 4. С. 840.
10. Герт Е. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 887.
11. Папков С. П., Каргин В. А., Роговин З. А. // Acta phys.-chim. USSR. 1938. В. 8. № 5. С. 647.
12. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 672 р.
13. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1972. 312 с.
14. Папков С. П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М., 1972. 312 с.
15. Papkov S. P. // Contemporery Topics in Polymer Science. V. 2. N. Y., 1977. P. 97.
16. Flory P. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 1.
17. Papkov S. P. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 75.
18. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. 416 с.
19. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. 304 с.
20. Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 109.
21. Starkweather H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 1. P. 73.
22. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

#### PHASE TRANSITIONS DURING PROCESSING OF POLYMERIC SYSTEMS

Papkov S. P.

**S u m m a r y**

Phase transformations proceeding during processing of polymers into the technical materials are discussed. Their specificity is related with arising of nonequilibrium states during processing. The analysis is based on principles of the sequence of phase transformations and mutual independence of particular types of phase equilibria. The examples of such transitions for some polymer systems are discussed.