

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Ю. Б. Ротенберг, В. М. Савинов, Докл. АН СССР, 250, 1402, 1980.
 2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б15, 309, 1973.
 3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Ж. прикл. химии, 46, 1886, 1973.
 4. Ю. Б. Ротенберг, Е. А. Емелин, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Ж. прикл. химии, 50, 923, 1979.
 5. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
 6. Ю. Б. Ротенберг, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Д. П. Миронов, Д. Ф. Соколова, Высокомолек. соед., А20, 2344, 1978.
 7. В. М. Иванов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А20, 1722, 1978.
-

УДК 541.64:539.2:532.77

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ГРАНИЦ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Волчек Б. З., Пуркина А. В., Власов Г. П.,
Овсянникова Л. А.*

Возможность получения жидкокристаллических растворов жесткоцепных полимеров была предсказана [1] и экспериментально обнаружена [2, 3] для ряда полимеров. Исследование зависимости концентрационных границ существования фаз (изотропная двухфазная и двухфазная жидкокристаллическая) от асимметрии молекул показало, что решеточная модель образования жидкокристаллического порядка не только качественно, но и количественно достаточно хорошо описывает экспериментальные данные [4]. Температурную зависимость концентрационных границ

**Значения v_2 , v_2^* и степени асимметрии p молекул ПБГ в ДМФ
и в условиях отсутствия агрегации**

M · 10 ⁻³	ДМФ						Истинные		
	25°			110°			v_2	v_2^*	p
	v_2	v_2^*	p	v_2	v_2^*	p			
120	0,43	0,18	67	0,15	не достигается	—	0,18	0,22	54
200	0,12	0,14	87	0,14	0,17	70	0,15	0,18	67
300	0,11	0,12	100	0,135	0,16	76	0,14	0,16	76

существования фаз, экспериментально определенную для ряда жесткоцепных полимеров [5, 6], обычно сопоставляют с теоретически рассчитанной зависимостью этих границ от параметра κ в уравнении Флори – Хаггинса. Однако при сравнении этих диаграмм, несмотря на их подобие, наблюдаются не только количественные, но и качественные расхождения. Основным является экспериментально наблюдаемая (рис. 1) зависимость от температуры границ узкой бифазной области, которая для большинства систем соответствует значениям $\kappa \leq 0$. Теоретически левая граница этой области (изотроп – двухфазная система) практически не зависит от κ , а правая (двуфазная система – полностью жидкокристаллический раствор) понижается при возрастании абсолютного значения κ . В шкале температур узкая бифазная область – это область температур выше комнатной. При исследовании жидкокристаллических растворов поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБГ) в ДМФ, поли- ϵ -карбобензокси-*L*-лизина (ПКБЛ) в ДМФ и поли-*n*-фенилентерефталамида в серной кислоте было обнаружено [5, 6] почти параллельное изменение обеих границ в сторону повышения граничных концентраций с ростом температуры (рис. 1).

В настоящем сообщении исследовано влияние температуры на концентрационные границы узкой бифазной области на диаграмме фазовых равновесий. Это позволит, используя полученные ранее зависимости концентрационных границ существования фаз от асимметрии молекул в

атермических условиях [4], построить полную фазовую диаграмму концентрированных растворов жесткоцепных полимеров.

Были исследованы растворы поли- γ -бензил-L-глутамата ММ 300 000, 200 000 и 120 000 в ДМФ. На рис. 2 приведены концентрационные границы бифазных областей для указанных образцов ПБГ, определенные методом поляризационной микроскопии в интервале температур 20–120°. Температуру контролировали с помощью термометра с точностью 1°.

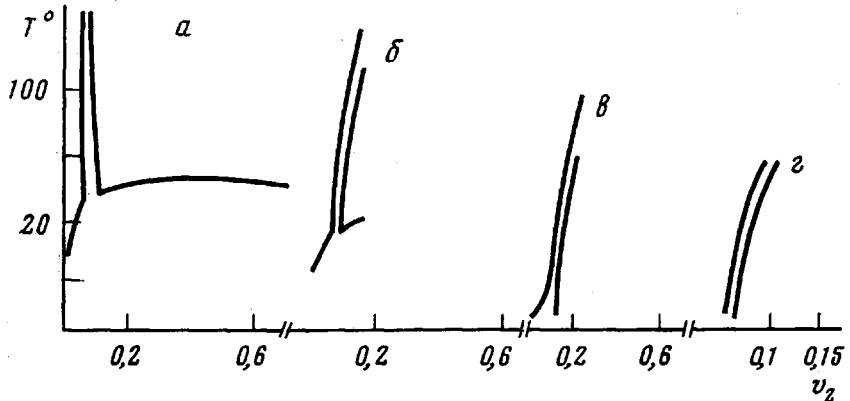


Рис. 1. Зависимость границ бифазной области от температуры на фазовых диаграммах:

а — теоретическая, б — раствор ПБГ в ДМФ, в — раствор ПКБЛ в DMAc, г — раствор поли-*n*-фенилтерефталамида в серной кислоте

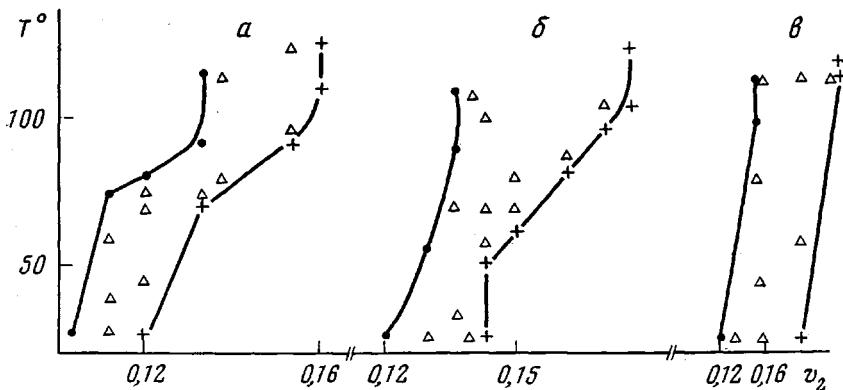


Рис. 2. Зависимость концентрационных границ бифазной области от температуры на диаграммах системы ПБГ — ДМФ. ММ ПБГ — 300 000 (а), 200 000 (б), 120 000 (в)

Определение границ фазовых переходов методом поляризационной микроскопии достаточно объективно, поскольку результаты наших измерений границ переходов в указанном температурном интервале для образца с ММ 300 000 хорошо согласуются с данными методов ЯМР и вискозиметрии для ПБГ той же ММ [7]. В работе [4] нами было показано, что наблюдаемые количественные расхождения экспериментальных и теоретических (в рамках модели Флори) результатов по зависимости концентрационной границы перехода в жидкокристаллическое состояние от асимметрии молекул в атермических условиях на примере ПБГ обусловлено агрегацией его молекул даже в таком растворителе, как ДМФ, который, как известно, является дезагрегирующим в случае разбавленных растворов ПБГ. В таблице представлены данные об «истинной» асимметрии макромолекул ПБГ, вычисленной в условиях отсутствия агрегации [4] и асимметрии

ПБГ в ДМФ. Расчет проводили по формуле $v_2^* \approx 12,5/p(1-2/p)$, где v_2^* — критическая концентрация перехода в жидкокристаллическое состояние.

Очевидно, что явление агрегации может искажать истинную температурную зависимость концентрационной границы перехода в жидкокристаллическое состоя-

ние от температуры в растворах ПБГ в ДМФ*, поскольку возможны изменения «степени агрегации» макромолекул ПБГ с изменением температуры. Действительно, такое изменение степени агрегации молекул ПБГ можно наблюдать уже в разбавленном растворе. Выше отмечено, что ДМФ является дезагрегирующим агентом для растворов ПБГ и увеличение его содержания в растворе приводит к полному распаду агрегатов в разбавленном растворе, что видно по падению приведенной вязкости раствора (рис. 3, кривая 1). Аналогичное падение вязкости раствора наблюдается и при нагревании разбавленных растворов ПБГ в смеси диоксан — ДМФ при содержании ДМФ меньшем, чем необходимо для полного разрушения агрегатов (рис. 3, кривые 2, 3). Наиболее вероятное объяснение наблюдаемым явлениям — изменение степени агрегации молекул ПБГ с ростом температуры.

Как видно из рис. 2, изменение обеих границ бифазной области в концентрированных растворах ПБГ с ММ 300 000 и 200 000 в ДМФ с температурой происходит до определенных концентраций, которые хорошо коррелируют со значениями v_2 и v_2^* перехода ПБГ в жидкокристаллическое состояние в безагрегатных условиях (таблица). Полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемые качественные расхождения теоретических

Рис. 3. Зависимость вязкости разбавленных растворов ПБГ от температуры (2—4) и концентрации ДМФ в растворе (1):

1 — в диоксане при 20°, 2—4 — в смеси диоксан — ДМФ с содержанием ДМФ 3 (2), 4 (3) и 50% (4)

(в рамках решеточной модели) и экспериментальных данных по зависимости границ узкой бифазной области от температуры, например в системе ПБГ — ДМФ [3], могут быть объяснены агрегацией молекул ПБГ. Следует отметить, что разрыв агрегатов ПБГ в ДМФ зависит от концентрации полимера в растворе. Так, при концентрациях ПБГ, больших 34%, в исследованном интервале температур мы не наблюдали изменения фазового состояния растворов. Поэтому для ПБГ с ММ 120 000 была получена температурная зависимость только левой границы бифазной области, так как концентрация, соответствующая правой границе, составляет 36—37%.

Таким образом, учет явлений агрегации молекул ПБГ в ДМФ приводит к независимости границ узкой бифазной области от температуры в исследованном температурном интервале. Трудно сказать, является ли это следствием практического равенства нулю параметра χ в рассматриваемых системах или обусловлено неточностью метода определения границ фазовых переходов. При исследованиях жидкокристаллических растворов

* Безагрегатный раствор ПБГ может быть получен в присутствии в растворе трифторуксусной кислоты [4]. Однако температурные исследования в такой системе затруднены из-за изменения равновесия кислота — кислота и кислота — полимер.

ПБГ ($M=300\,000$) в диоксане мы также не наблюдали температурной зависимости границ бифазной области. Так как диоксан не является дезагрегирующим агентом, повышение температуры системы не приводит к изменению степени агрегации молекул ПБГ, что еще раз подтверждает предположение о влиянии агрегации на температурные изменения указанных границ в системе ПБГ—ДМФ. Таким образом, диаграмма фазового равновесия в растворах ПБГ как в зависимости от асимметрии, так и от температуры подтверждает решеточную модель Флори образования жидкокристаллического порядка в растворах жесткоцепных полимеров.

Следует отметить также, что даже качественное сравнение экспериментальных и теоретической диаграмм в случае системы ПБГ—ДМФ в интервале температур $-40 - +20^\circ$ [5] не является правомерным из-за агрегации молекул ПБГ и, следовательно, изменения асимметрии жестких частиц. С учетом полученных результатов можно, очевидно, трактовать и экспериментальные данные по температурным зависимостям границ бифазной области в системах поли- ϵ -карбобензокси-L-лизин—ДМФ и полип-фенилентерефталамид—серная кислота, хотя последний случай требует специального рассмотрения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.
2. C. Robinson, Trans. Faraday Soc., 52, 571, 1956.
3. E. Wee, W. Miller, J. Phys. Chem., 10, 75, 1971.
4. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, Г. А. Лебедев, Г. П. Власов, Л. А. Овсянникова, Высокомолек. соед., A22, 841, 1980.
5. W. Miller, Chia Chuan Wu, E. Wee, Pure Appl. Chem., 38, 37, 1974.
6. С. П. Панков, Высокомолек. соед., A19, 3, 1977.
7. W. Miller, J. Rai, E. Wee, In: Liquid Crystals and Ordered Fluids, N. Y., 1974.