

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (В) XXV

1983

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Нестеров В. В., Туркова Л. Д., Шепелевский А. А.,
Беленький Б. Г.*

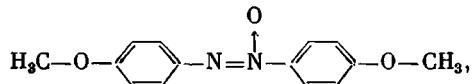
Применение газовой хроматографии для исследования полимеров значительно расширилось с момента открытия и введения в практику ее обращенного варианта [1, 2]. В настоящее время обращенная газовая хроматография используется для изучения термодинамического взаимодействия полимеров с растворителями [3–5], поверхностных свойств и диффузии в полимерах [6–8], межфазных взаимодействий взаимопроникающих полимерных сеток [9, 10]. Интересные и воспроизводимые результаты были получены при использовании этого метода для измерения термодинамических переходов с определением, например, температуры стеклования и степени кристалличности полимеров, представляющих стационарную фазу хроматографической колонки [11–13]. Известно также применение жидких кристаллов в качестве высокоселективной стационарной фазы [14, 15].

Цель настоящей работы — изучение с помощью обращенной газовой хроматографии термодинамических переходов в жидкокристаллических веществах.

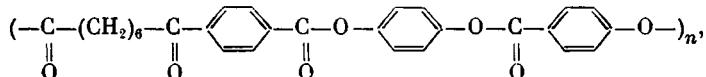
Работу проводили на газовых хроматографах «Руе-12001» (Англия) с аргоновым ионизационным детектором и «Хром-4» (ЧССР) с катарометром. Использовали стеклянные колонки длиной 125 см и внутренним диаметром 0,3 и 0,4 см соответственно. Колонки заполняли насадкой из силанизированного хромосорба Р (фракция 120–140 меш), на который вносили низкомолекулярные и полимерные жидкокристаллические вещества. Насадку готовили следующим образом: в раствор исследуемого вещества заданной концентрации всыпали при перемешивании взвешенное количество высушенного при 423 К хромосорба и через 1 ч растворитель удаляли при перемешивании на песочной бане при 363 К. Колонки с насадкой кондиционировали в течение 24 ч в токе аргона при скорости аргона 30 мл/мин и при 383 К. Скорость газа-носителя (аргона) во всех опытах устанавливали 10 мл/мин. Для измерения давления на входе в колонку перед узлом ввода пробы были установлены образцовые манометры, давление на выходе из колонки измеряли ртутным барометром.

Удерживаемые объемы ряда органических низкокипящих соединений измеряли при ступенчатом изменении температуры с интервалом 2–4 К в диапазоне 323–523 К; при каждом значении температуры колонку терmostатировали 20 мин перед проведением измерения.

Исследовали следующие вещества: нематический термотропный жидкий кристалл — п-азоксианизол (ПАА) марки х.ч.



который наносили на подложку из раствора в ацетоне (были приготовлены и исследованы две колонки: с 1 и 5 вес.% по отношению к весу хромосорба); полимерный термотропный жидкий кристалл (ПЖК) полип(п-фениленсуберинил-ди-п-оксибензоат) (ПФСОБ)



синтезированный поликонденсацией в аргоне суберинил-ди-п-оксибензойной кислоты с гидрохиноном при добавлении пиридина [16] (характеристическая вязкость в тетрахлорэтане составляла $4,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$); полимерные жидкие кристаллы ПЖК-1 и ПЖК-2 с мезогенным звеном, аналогичным

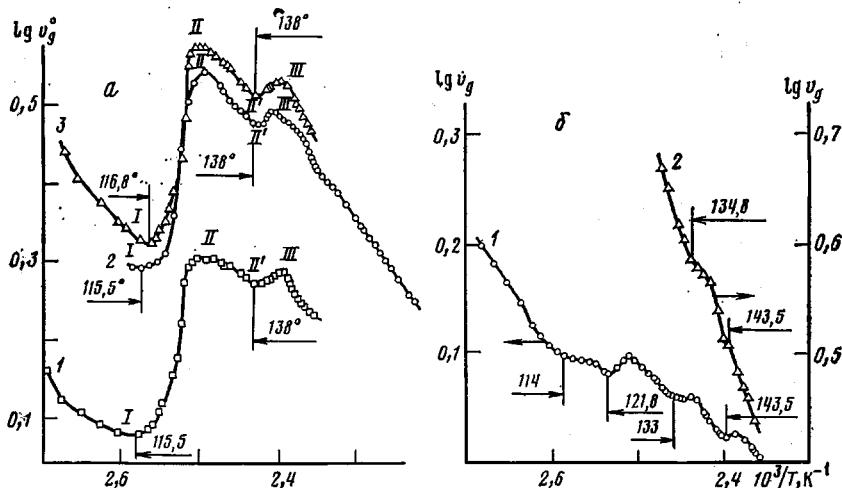


Рис. 1. Зависимость $\lg v_g^0$ от $1/T$ для толуола (1), ундекана (2) и диамилового эфира (3). Хроматограф «Рус-2001» (колонка с 5 (а) и 1% (б) ПАА на силанизированном хромосорбе Р). I – кристаллическое, II, II' – нематическое и III – изотропное состояния

образцу ПФСОБ, но содержащие в качестве гибкой связки цепочки $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{6-7}-$ и $-(\text{CH}_2)_{10}-$ соответственно.

Полимерные жидкие кристаллы наносили на силанизированный хромосорб Р из раствора в $1,1',2,2'$ -тетрахлорэтане.

Приведенный удерживаемый объем v_g^0 рассчитывали по формуле

$$v_g^0 = Q(t_k - t_b) \cdot (273,16/T) \cdot (j/m), \quad (1)$$

где Q – скорость потока газа-носителя, измеренная при температуре колонки, $\text{см}^3/\text{мин}$; t_k и t_b – времена удерживания компонента и воздуха соответственно, мин; T – температура колонки; j – фактор коррекции на сжимаемость газа в колонке

$$j = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(p/p_0 \right)^2 - 1 \right] / \left[\left(p/p_0 \right)^3 - 1 \right] \right\}, \quad (2)$$

где p_i – давление на входе в колонку; p_0 – атмосферное давление; m – вес насадки, г.

На рис. 1, а приведены зависимости логарифма удерживаемого объема от обратной температуры на колонке с 5% ПАА для трех проб: неполярного углеводорода – ундекана, ароматического углеводорода – толуола, и полярного соединения – диамилового эфира. Для всех трех проб четко фиксируются переходы из кристаллического состояния I в мезоморфное

(388–390 К) и из мезоморфного (нематического II–II' в данном случае) в изотропную жидкость III (412–410 К). Эти температурные переходы ПАА, полученные методом обращенной газовой хроматографии, соответствуют лит. данным [17]. Характерно резкое увеличение диффузионной доступности, почти одинаковое для всех трех проб, при переходе ПАА из кристаллического состояния в нематическое (ветви I–II) и слабый эффект подобного рода при переходе из нематического состояния в изотропную жидкость (ветви II, II'–III). Теплоты растворения, рассчитанные по приближенной формуле

$$\Delta H = R \partial \ln v_g^0 / \partial (1/T), \quad (3)$$

в области температур (2,7–2,58 по $1/T \cdot 10^3$), составили для толуола и диамилового эфира $11,3 \cdot 10^{-3}$ и $19,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль соответственно. Эти значе-

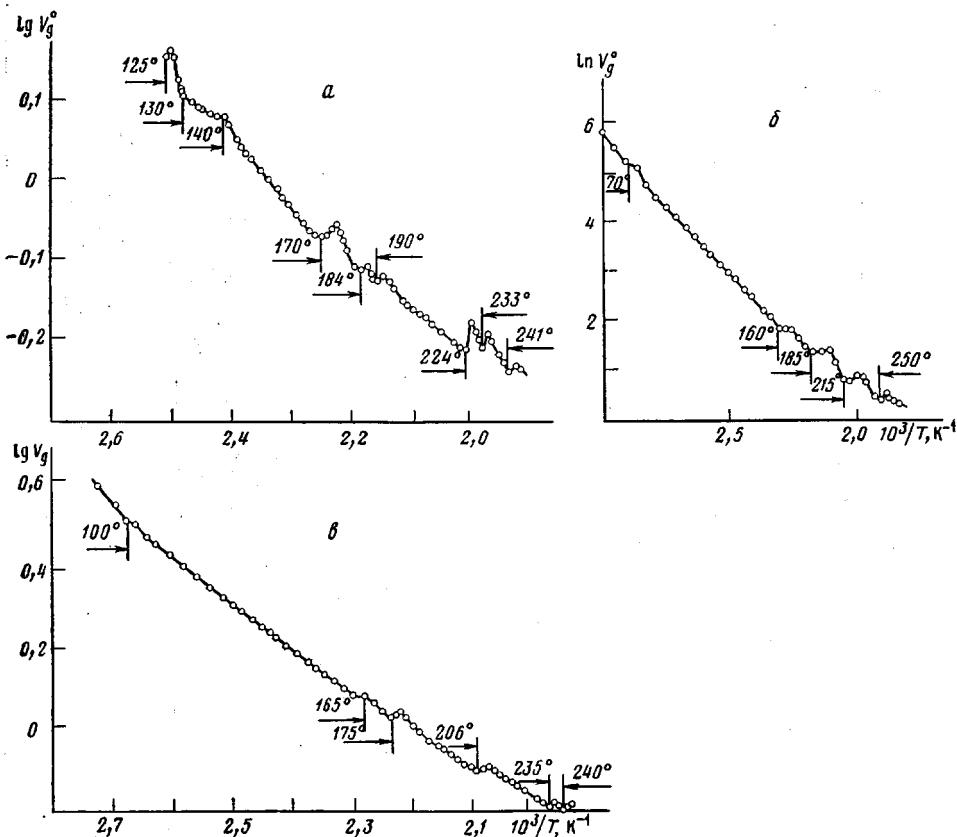


Рис. 2. Зависимости $\lg v_g^0$ от $1/T$ для декана (a), ундекана (б) и тетрахлорэтана (с) при использовании колонок – 1% ПФСОБ (a); 5% ПЖК-1 (б) и 5% ПЖК-2 (с) на силанизированном хромосорбе Р; а, б – хроматограф «Руе-12001»; с – хроматограф «Хром-4»

ния практически не отличаются от теплот растворения для мезогенного состояния ПАА $11,5 \cdot 10^{-3}$ и $19,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль (область температур 2,48–2,42 по $1/T \cdot 10^3$).

Для тех же зависимостей $\lg v_g^0 = f(1/T)$, когда силанизированный хромосорб Р покрыт более тонким слоем ПАА (рис. 1, б), прослеживается влияние подложки на элюционное поведение проб. Появляются дополнительные переходы в более высокой температурной области при 394,7 и 416,5 К, соответствующие переходу из кристаллического состояния I в нематическое II и из нематического в изотропную жидкость III. Этот эффект

может быть объяснен дополнительным ориентирующим или «замораживающим» влиянием подложки на неподвижную фазу, что известно в практике обращенной газовой хроматографии [18, 19]. Наблюдаемое расщепление переходов может быть следствием неоднородного распределения неподвижной фазы на подложке, что следует, например, из капельно-пленочной модели Гиддингса [20]. Для доли неподвижной фазы, сосредоточенной в виде капель, температуры переходов ниже, чем для участков, где неподвижная фаза находится в виде тонкой пленки. В последнем случае оказывается ориентирующее влияние подложки, и термодинамические переходы происходят при более высоких температурах. Кроме того, эффекты увеличения диффузионной проницаемости ПАА при переходах кристалл — нематик, нематик — изотропная жидкость становятся практически одинаковыми.

При исследовании полимерных жидких кристаллов в качестве элюента использовали *n*-декан, ундекан и 1,1',2,2'-тетрахлорэтан. Ниже приведены элюционные данные этих веществ на колонках с 1% ПФСОБ и 5% полимеров ПЖК-1 и ПЖК-2 (рис. 2).

На рис. 2, а для ПЖК наблюдается несколько неглубоких переходов в области температур 398–523 К. При более высоких температурах полимер не исследовали из-за ограниченных возможностей прибора. По данным работы [16], температурная область, в которой мы изучали ПЖК, является областью существования вещества в твердокристаллическом состоянии. В работе [21] исследовали морфологические свойства полимерных жидких кристаллов этого же гомологического ряда рентгенографически. На представленных в этой работе схемах рентгенограмм отсутствует характерное для аморфно-кристаллических полимеров диффузное гало, что позволяет охарактеризовать представителей этого ряда полимеров как высококристаллические вещества. Принимая во внимание этот факт, множественность переходов (рис. 2, а) следует рассматривать либо как полиморфные превращения в твердой фазе, либо как переходы между высокоорганизованными смектическими структурами, либо (что наиболее вероятно) как то и другое в определенной последовательности. Повторные данные, полученные для этого полимера через 2 и 6 мес, дают воспроизведенную картину температурных переходов для ПЖК с точностью 1 К.

Как видно из рисунка 2, б, для полимера ПЖК-1 наблюдается шесть переходов в области температур 353–520 К, один из которых лежит в низкотемпературной области (373 К). Похожая картина имеет место в случае ПЖК-2 (рис. 2, в). Переходы в этих полимерах можно охарактеризовать по аналогии с переходами в ПФСОБ. Однако для ПЖК-1 количество переходов равно пяти. Учитывая встречающийся в низкомолекулярных жидких кристаллах «пентаморфизм» [22], можно сделать предположение, что при комнатной температуре полимер ПЖК-2 находится не в кристаллическом, а в одном из смектических состояний. В пользу наличия набора смектических фаз говорит и отсутствие на приводимых кривых (рис. 2, в) ярко выраженных глубоких переходов типа твердый кристалл — нематик, как для ПАА. Энергия такого перехода как бы распределялась на множество промежуточных переходов между соседними мезофазами. Наличие такого количества переходов, как нам представляется, свидетельствует о том, что исследованные полимеры в большем диапазоне температурного интервала существования мезофазы являются смектиками.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о перспективности применения обращенной газовой хроматографии к изучению термодинамических превращений в термотропных жидких кристаллах. Некоторое многообразие и необычность результатов, получаемых с помощью обращенной газовой хроматографии, при привлечении дополнительных методов исследования позволяет глубже интерпретировать температурные морфологические трансформации полимеров, в том числе жидкокристаллической природы.

Авторы благодарят А. Ю. Билибина за предоставленные образцы и Л. З. Виленчика, О. И. Куренбина и Т. П. Жмакину за составление программы и расчеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smidsrod O., Guillet J. E. Macromolecules, 1969, v. 2, № 3, p. 272.
2. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976.
3. Newman R. D., Prausnitz J. M. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, № 10, p. 1492.
4. Su C. S., Patterson D., Schreiber H. P. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 4, p. 1025.
5. Тагер А. А., Кириллова Т. И., Иканина Т. В. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 11, с. 2543.
6. Gray D. G., Guillet J. E. Macromolecules, 1972, v. 5, № 3, p. 316.
7. Braun J. M., Guillet J. E. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 882.
8. Gray D. G., Guillet J. E. Macromolecules, 1973, v. 6, № 1, p. 223.
9. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Игнатова Т. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 637.
10. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980, с. 215.
11. Guillet J. E., Stein A. N. Macromolecules, 1970, v. 3, № 1, p. 102.
12. Guillet J. E., Galin M. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 4, p. 233.
13. Braun J.-M., Guillet J. E. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 5, p. 1119.
14. Naikwadi K. P., Panse D. G., Bapat B. V., Ghatge B. B. J. Chromatogr., 1980, v. 195, № 3, p. 309.
15. Ветрова З. П., Карабанов Н. Т., Яшин Я. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 5, с. 1165.
16. Билибин А. Ю., Шепелевский А. А., Френкель С. Я., Скороходов С. С. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 10, с. 739.
17. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977, с. 15.
18. Serpinet J. J. Chromatogr., 1972, v. 68, № 1, p. 9.
19. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 889.
20. Giddings J. C. Analyt. Chem., 1962, v. 34, № 4, p. 459.
21. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 12, с. 891.
22. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. Leipzig, 1978.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.I.1982

УДК 541.64:539.3

УРОВНИ МЕХАНИЧЕСКОЙ, ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ И ДЕФОРМАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Цой Б., Каримов С. Н., Лаврентьев В. В.

Кинетический подход к процессу разрушения твердых тел, и в частности полимеров, был начат в экспериментальных работах Журкова [1] и теоретических работах Бартенева [2]. В этих работах предполагалось, что разрушение полимеров определяется лишь одним типом дефектов, например микротрецинами. Это значит, что кривые распределения прочности или долговечности характеризуются функцией распределения с одним максимумом.

Однако у неорганических стекол и их волокон [3, 4] были обнаружены полимодальные кривые распределения прочности и долговечности с несколькими максимумами. Эти экспериментальные факты свидетельствовали о наличии дискретных уровней прочности и долговечности, связанных с дефектами различной природы и глубины пролегания. Дискретный характер механических свойств обнаружен и в полимерах [5, 6]. В этом