

УДК 541.64:532.77:536.7

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ  
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ЖЕСТКОСТИ**

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

Экспериментально изучены условия образования лиотропного жидкокристаллического порядка в смешанных растворах полимеров, обладающих различной геометрической асимметрией. Показано, что равновесный состав фаз существенным образом зависит от разности асимметрий смешиваемых компонент.

Экспериментальное исследование закономерностей образования жидкокристаллического порядка в концентрированных растворах, содержащих жесткоцепные молекулы (ароматические амиды [1], полизиоцианаты [2], целлюлозу [3]), показало, что фазовые диаграммы состояния таких растворов в той или иной степени качественно описываются в рамках решеточной модели, предложенной Флори [4]. В случае полипептидов эта модель описывает экспериментальные данные не только качественно, но и количественно [5]. Практический и теоретический интерес представляет изучение диаграмм состояния концентрированных растворов, содержащих макромолекулы различной жесткости. Важность таких исследований связана, во-первых, с тем, что большинство реальных полимеров в той или иной степени полидисперсны, во-вторых, получение жидкокристаллических растворов на основе макромолекул различной жесткости позволило бы модифицировать свойства жидкокристаллического раствора или свойства изделий, полученных из него. Ранее нами была показана принципиальная возможность получения жидкокристаллических лиотропных систем на основе макромолекул различной жесткости [6]. Однако получение результатов, которые можно было бы не только качественно, но и количественно, сопоставить с теорией для таких систем, затруднено. Основная трудность в получении количественных характеристик заключается в правильном определении асимметрии полимерных частиц в жидкокристаллическом растворе, поскольку эта величина может сильно отличаться от асимметрии макромолекулы в разбавленном растворе вследствие агрегации полимера. В основном поэтому фазовые диаграммы растворов, содержащих макромолекулы различной жесткости, носили до настоящего времени лишь качественный характер. При исследовании фазовых диаграмм растворов смеси полимеров различной природы необходима проверка совместимости полимеров в растворе при различных концентрациях.

В качестве модели раствора, содержащего два типа частиц различной асимметрии, удобно использовать раствор смеси поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата (ПБГ) двух ММ. Выбор для исследований ПБГ обусловлен тем, что для этого полимера хорошо известна связь между геометрической асимметрией молекулы и ММ, и, кроме того, предложенная нами методика [5] позволяет получать растворы неагрегированных молекул ПБГ в широком интервале концентраций в растворе.

Исследовали образцы ПБГ с  $M \cdot 10^{-3} = 65, 100, 160$  и  $300$ , полученные конденсацией соответствующего N-карбоксиангидрида в бензоле с триэтиламином в качестве инициатора. Известно, что при таком способе полимеризации получаются полимеры с достаточно узким ММР ( $M_w/M_n = 1,1$ ). Использовали также коммерческий образец

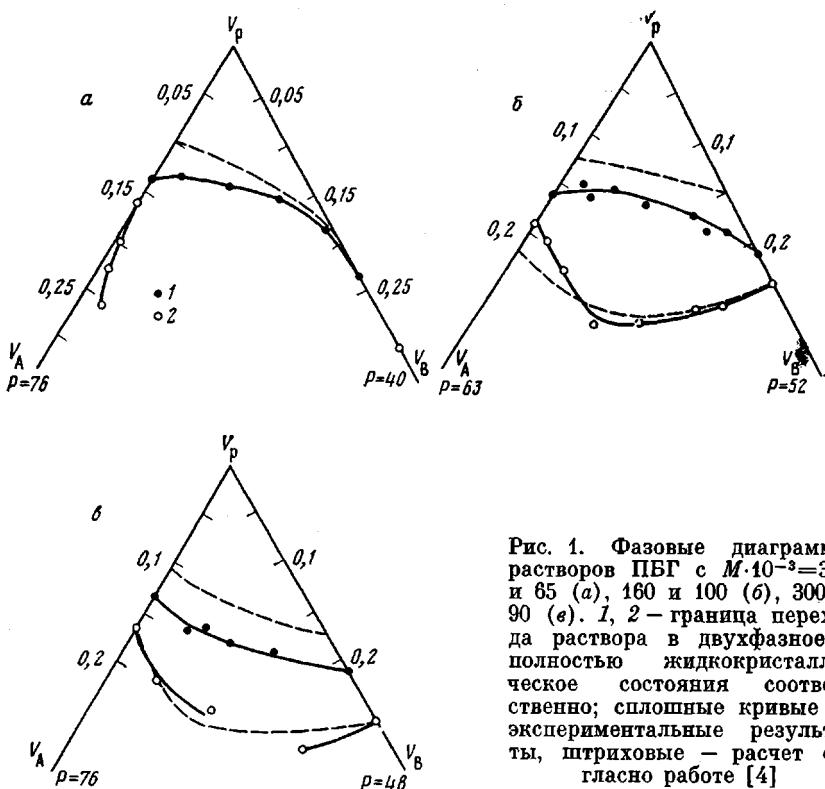


Рис. 1. Фазовые диаграммы растворов ПБГ с  $M \cdot 10^{-3} = 300$  и 65 (а), 160 и 100 (б), 300 и 90 (с). 1, 2 — граница перехода раствора в двухфазное и полностью жидкокристаллическое состояния соответственно; сплошные кривые — экспериментальные результаты, штриховые — расчет согласно работе [4]

поли- $\beta$ -бензил-L-аспартата (ПБА) фирмы «Pilot Chemical» с  $M = 1,5 \cdot 10^5$ . Растворители — хлороформ, трифтормукусную кислоту (ТФУК) очищали и перегоняли перед приготовлением растворов. Образцы готовили в ампулах и выдерживали не менее 7–15 сут. Для растворов в ТФУК время выдержки не превышало 10 сут во избежание деструкции ПБГ. Концентрационные границы фазовых переходов определяли методом поляризационной микроскопии (микроскоп МКУ-1) при разбавлении и концентрировании раствора.

На рис. 1 представлены диаграммы состояния смешанных растворов пар ПБГ со значениями  $M \cdot 10^{-3} = 100$  и 160, 65 и 300, 90 и 300. Значения асимметрии  $P$  молекул, соответствующие указанным ММ и определенные по концентрационной границе перехода каждого образца в жидкокристаллическое состояние [5], приведены в табл. 1. Там же для двойных систем приведены отношения концентраций, соответствующих границам перехода в двухфазное  $V$  и жидкокристаллическое состояние  $V^*$ , характеризующие ширину двухфазной области. В табл. 2 аналогичные данные приведены для тройной системы, причем величины с индексами А и В указывают концентрации компонент А и В соответственно. Для тройной системы состав растворителя каждый раз выбирали так, чтобы в системе отсутствовала агрегация ПБГ, а за ширину двухфазной области принимали отношение  $V^*_A/V_A$ , в точках пересечения границ фазовой диаграммы прямыми, для которых  $V_A/V_B = \text{const}$ . Следует отметить, что получаемые значения концентраций лежат на соответствующих границах двухфазной области, образующейся в рассматриваемых системах. Однако малая скорость фазового разделения в исследованных системах и ограниченная возможной деструкцией ПБГ допустимая длительность наблюдений не позволили нам определить концентрации полимеров в существующих равновесных фазах для точек двухфазной области. Полную фазовую диаграмму (по границе перехода в анизотропное состояние) можно получить только для смеси макромолекул с  $P = 52$  и 63. В других случаях этому препятствует ограниченная растворимость ПБГ при высокой суммарной концентрации  $V_r \sim 0,3\text{--}0,4$  полимеров.

Таблица 1

Ширина двухфазной области в двойных системах

$M \cdot 10^{-3}$	$P$	$V/V^*$	$M \cdot 10^{-3}$	$P$	$V/V^*$
65	40	1,3	160	63	1,2
90	48	1,2	300	76	1,2
100	52	1,15			

Таблица 2

Ширина двухфазной области в тройных системах

$P_A$	$P_B$	$V_A^*/V_A$	$V_A/V_B$
76	40	Не достигалась То же » ~2	0,5 1,0 2,0 ~40,0
76	48	1,55 Не достигалась 1,4	0,5 1,0 2,0
63	52	1,5 1,8 1,8	0,5 1,0 2,0

Для полученных диаграмм характерны следующие особенности: увеличение ширины двухфазной области по сравнению с бинарными системами молекул той же асимметрии; расширение этой области возрастает с увеличением разности асимметрий смешиваемых полимерных частиц; ухудшение совместимости в анизотропной фазе молекул различной асимметрии, которое приводит к вытеснению низкомолекулярной компоненты из анизотропного раствора, обогащенного высокомолекулярной (более асимметричной) компонентой. Этот вывод наглядно демонстрирует ход границы  $V^*$  на диаграмме состояния раствора, содержащего макромолекулы ПБГ с  $P=40$  и  $76$  (рис. 1, а). Близость границы  $V^*$  к левой боковой стороне треугольника фазовой диаграммы означает, что добавление даже очень небольших количеств (не более 2 вес. %) низкомолекулярной компоненты в концентрированный раствор (до 41 вес. %), образованный высокомолекулярной компонентой, приводит к возникновению двухфазного состояния в ранее полностью анизотропной системе, и для восстановления жидкокристаллического состояния концентрация высокомолекулярной компоненты должна быть увеличена.

Полученные экспериментальные результаты по значениям границ образования соответствующих фаз сравнивали со значениями, полученными на основании численных расчетов в рамках решеточной модели [4], выполненных для тех же значений асимметрии полимерных молекул (рис. 1). Видно достаточно хорошее качественное совпадение экспериментальных и теоретических результатов. Это обстоятельство свидетельствует о правомерности использования решеточной модели для описания поведения жесткоцепных макромолекул различной асимметрии.

Предельный случай системы частиц с различными значениями асимметрии — смешанный раствор, содержащий жесткоцепные и гибкоцепные макромолекулы. Как уже отмечалось, для изучения смешанных растворов полимеров различного химического состава необходимо подобрать совместимые в широком интервале концентраций полимеры. Учитывая это, а также удобство определения состава существующих фаз методом ИК-спектроскопии, нами была избрана система ПБГ и ПС в хлороформе. В этом случае содержание каждой полимерной компоненты в растворе можно определять по оптическим плотностям полос 1650 (ПБГ) и  $540 \text{ см}^{-1}$  (ПС). Проверку совместимости указанных полимеров в растворе проводили методом ИК-спектроскопии в широком интервале концентраций

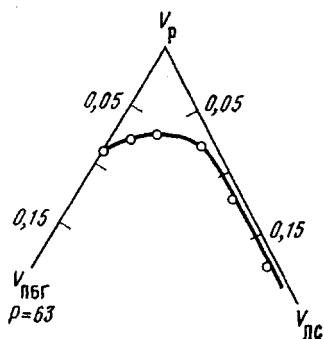


Рис. 2. Фазовая диаграмма смешанного раствора ПБГ ( $M=1,6 \cdot 10^5$ ) – ПС

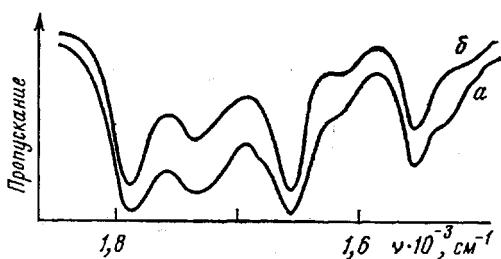


Рис. 3. ИК-спектры смешанных растворов ПБГ – ПБА в изотропном (а) и жидкокристаллическом (б) состояниях

изотропного раствора путем измерения отношения концентраций ПБГ и ПС по высоте ампулы, длиной  $\sim 5$  см в зависимости от времени. Установлено постоянство измеренных отношений, что свидетельствует о достаточно хорошей совместимости ПБГ и ПС в хлороформе.

На рис. 2 представлена диаграмма состояния раствора смеси ПБГ – ПС. Видно, что в отличие от растворов, являющихся смесью палочкообразных молекул, система ПБГ – ПС либо изотропна, либо двухфазна. Как следует из данных ИК-спектроскопии по определению состава фаз, анизотропная фаза, выделенная из двухфазной системы, не содержит ПС ни при каких соотношениях полимерных компонент. Соотношение же ПС : ПБГ в изотропном растворе приведено ниже.

Общий состав	1 : 1,5	1 : 1	2 : 1	0,5 : 1
Изотропный раствор	7 : 1	10 : 1	14 : 1	20 : 1

Таким образом, гибкоцепные молекулы ни при каких соотношениях компонент в растворе не встраиваются в жидкокристаллическую фазу, образованную молекулами жесткоцепного полимера. Этот вывод еще раз был продемонстрирован нами на системе ПБГ – ПБА в различных растворителях. В хлороформе оба полимера являются жесткоцепными и при одинаковых значениях  $M$  имеют примерно одинаковую асимметрию. При определенных концентрациях компонент образуется смешанный жидкокристаллический раствор, о чем свидетельствуют не только данные поляризационной микроскопии, но и ИК-спектроскопии: высокие значения фактора ориентации  $f \approx 0,95$ , полученные при ориентации таких систем за счет пристенного эффекта [7]. В смешанном растворителе, содержащем ТФУК, каждый из полимеров может быть переведен в клубокообразное состояние, т. е. превращен из жесткоцепного в гибкоцепной полимер. При этом количество ТФУК, необходимое для такого перехода, в случае ПБА существенно меньше, чем для ПБГ (2 и 13–15% соответственно для разбавленных растворов полимеров). Нами было показано, что в растворе, содержащем оба полимера, концентрации кислоты, соответствующие конформационному переходу для каждого полимера, совпадают со значениями, характерными для однокомпонентных растворов. Таким образом, возможна ситуация, когда молекулы ПБГ при определенной концентрации кислоты в растворе еще сохраняют стержнеобразную форму, а молекулы ПБА являются гибкими, клубокообразными частицами. Полученные результаты по фазовому состоянию системы ПБГ – ПБА (с  $M=1,5 \cdot 10^5$ ) в зависимости от состава растворителя и при неизменных концентрациях с полимерами в растворе приведены в табл. 3.

Из этой таблицы следует, что указанные полимеры совместимы как в спиральном, так и клубокообразном состояниях (их смешанные растворы не расслаиваются). Образование двухфазной системы вызвано присутствием в растворе палочкообразных и клубокообразных частиц. Они, как и в случае смеси ПБГ – ПС, несовместимы в анизотропной фазе. Об этом свидетельствуют отсутствие анизотропной фазы и гомогенность 15%-ного раствора ПБГ в присутствии 15% ТФУК, в котором, по данным ИК-спект-

Таблица 3

## Состояние смешанных растворов ПБГ – ПВА в различных растворителях

с. вес. %		Состав растворителя, %		Состояние	
ПБГ	ПВА	ТФУК	хлороформ	по ИК-спектру	по поляризационному микроскопу
15	3	0	100	Оба спиральны	Жидкокристаллический
15	3	20	80	Клубок	Изотропный
15	0	15	85	Спираль	,
15	3	18	82	ПБГ (спираль) ПВА (клубок)	Двухфазный Расслоение

ров, молекулы ПБГ находятся в спиральном состоянии, и расслоение с образованием двухфазной системы смешанного раствора.

Это подтверждается данными ИК-спектроскопии: в спектре изотропного раствора (рис. 3), выделенного из двухфазной системы, присутствуют клубкообразные молекулы ПВА и спиральные ПБГ, а в спектре анизотропной фазы — только спиральные молекулы ПБГ. Экспериментально полученные закономерности поведения растворов, содержащих жесткоцепные и гибкоцепные молекулы, находятся, как и в случае растворов жесткоцепных молекул, в хорошем соответствии с теоретическими представлениями на основе решеточной модели [8].

Таким образом, возможность образования жидкокристаллического порядка в растворах и соответствующие концентрационные соотношения отдельных компонент совместной жидкокристаллической системы зависят от разности асимметрий смешиваемых молекул. Своебразие поведения таких растворов заключается в том, что при образовании в них жидкокристаллического порядка полностью совместимые в изотропном растворе макромолекулы становятся несовместимыми и частично или полностью вытесняются в изотропную фазу, т. е. происходит сегрегация макромолекул по фазам в зависимости от различий в их асимметрии. Достаточно хорошее совпадение экспериментальных диаграмм состояния растворов, полученных в работе, с теоретическими, рассчитанными на основании решеточной модели, свидетельствует, по-видимому, о правомерности применения к реальным системам выводов и численных расчетов, выполненных с применением этой модели Флори с соавторами [8].

## ЛИТЕРАТУРА

- Панков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
- Aharoni A., Walsh E. K. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 271.
- Patel D., Gilbert R. J. Polymer Sci. Phys. Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 1231.
- Flory P., Ronca G. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 54, № 3–4, p. 289.
- Волчек Б. З., Пуркина А. В., Лебедев Г. А., Власов Г. П., Овсянникова Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 25.
- Volchek B. Z., Purkina A. V., Lebedev G. A., Gribanov A. V., Vlasov G. P., Ovsyannikova L. A. In: III Internat. Conf. of Liquid Crystal. Budapest: Hungarian Acad. Sci., 1979.
- Волчек Б. З., Пуркина А. В., Овсянникова Л. А., Власов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1037.
- Flory P., Abe A. Macromolecules, 1979, v. 11, № 6, p. 1119.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17.VII.1982

EXPERIMENTAL STUDY OF DIAGRAMS OF THE STATE  
OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF RIGID-CHAIN POLYMERS  
OF VARIOUS RIGIDITY

*Volchek B. Z., Purkina A. V., Merkur'eva A. A., Vlasov G. P.,  
Ovsyannikova L. A.*

Summary

The conditions of formation of lyotropic liquid-crystalline order in mixed polymer solutions of polymers with various geometrical asymmetry have been experimentally studied. The equilibrium composition of phases is shown to depend essentially on the difference of asymmetries of mixed components.