

УДК 541.64:536.7

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛЮТАМАТ-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

© 1998 г. Б. М. Гинзбург, А. А. Шепелевский

Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

Поступила в редакцию 01.12.97 г.

Принята в печать 06.01.98 г.

Рассмотрены особенности фазовых переходов в системе поли- γ -бензил-L-глутамат-диметилформамид во всей области концентраций. Особое внимание обращено на переходы, связанные с плавлением или формированием гелей, узлами которых являются кристаллосольваты. Рассмотрение криевых ликвидуса кристаллосольват-жидкий кристалл и кристаллосольват-изотропный раствор позволило предложить объяснение некоторых особенностей фазовых диаграмм в области низких концентраций полимера. Введены представления о различных типах дефектов кристаллосольватов и о "предельной" ЖК-фазе, которые позволили дать структурную интерпретацию фазовых переходов в области высоких концентраций полимера и качественное объяснение результатов, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

ВВЕДЕНИЕ

Критический анализ существующих теоретических и экспериментальных данных, проведенный в предыдущей работе [1], позволил предложить новую фазовую диаграмму для системы поли- γ -бензил-L-глутамат (ПБГ)-ДМФА во всей области концентраций. Особая роль на этой фазовой диаграмме принадлежит кристаллосольватам (КС), которые тождественны обнаруженной ранее "комплексной" фазе Луззати. Сделан был вывод, что именно КС являются узлами термообратимых гелей, формирующихся в системе при определенных температурно-концентрационных условиях.

В настоящей работе, в порядке дискуссии, рассмотрены топологические особенности фазовой диаграммы системы ПБГ-ДМФА во всей области концентраций. Особое внимание обращено на переходы, связанные с плавлением или формированием указанных гелей и на их структурную интерпретацию.

ОБОБЩЕННАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

На рис. 1а приведена наиболее полная к настоящему времени фазовая диаграмма для системы ПБГ-ДМФА, построенная нами на основе совокупности имеющихся экспериментальных результатов [1]. Поскольку важную роль в построении этой диаграммы играли результаты, полученные методом ДСК, они вынесены отдельно на рис. 1б и более детально обсуждены ниже. Вид фазовой диаграммы на рис. 1а соответствует

ПБГ с достаточно большой ММ (2×10^5 – 3×10^5), а при использовании ПБГ со сравнительно небольшими ММ ($\sim 10^4$) наблюдаются некоторые отличия в области малых концентраций V_2 . Однако один из главных моментов, который хотелось бы особенно подчеркнуть, заключается в том, что в случае различных ММ особенности фазовых диаграмм рассматриваемых систем и свойства этих систем хорошо объяснимы, если принимать во внимание принцип сочетания различных фазовых равновесий [2, 3] и учитывать возможность образования КС.

В соответствии с экспериментом на обобщенной фазовой диаграмме рассматриваемых систем имеются две монофазные области: изотропная жидкость (ИЖ) и жидкий кристалл (ЖК) и пять двухфазных областей ИЖ + ЖК или так называемый узкий двухфазный коридор (У2ФК); ИЖ + КС, ЖК + КС, кристалл (К) + КС и К + ЖК. Согласно рентгенографическим данным, в КС-фазе мольное соотношение растворителя и растворяемого вещества в системе ДМФА-ПБГ = 3 : 2, т.е. три молекулы ДМФА приходятся на два повторяющихся звена ПБГ [1].

КЛАССИФИКАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ СИСТЕМЫ ПБГ-ДМФА

Рассмотрим концентрации в окрестности $V_{\text{КС}}$ (соответствующей 100% КС-фазы) в области фазовой диаграммы выше температуры $T_2 = \text{const}$, соответствующей тройной точке D (рис. 1а), и представим себе, из каких структурных единиц

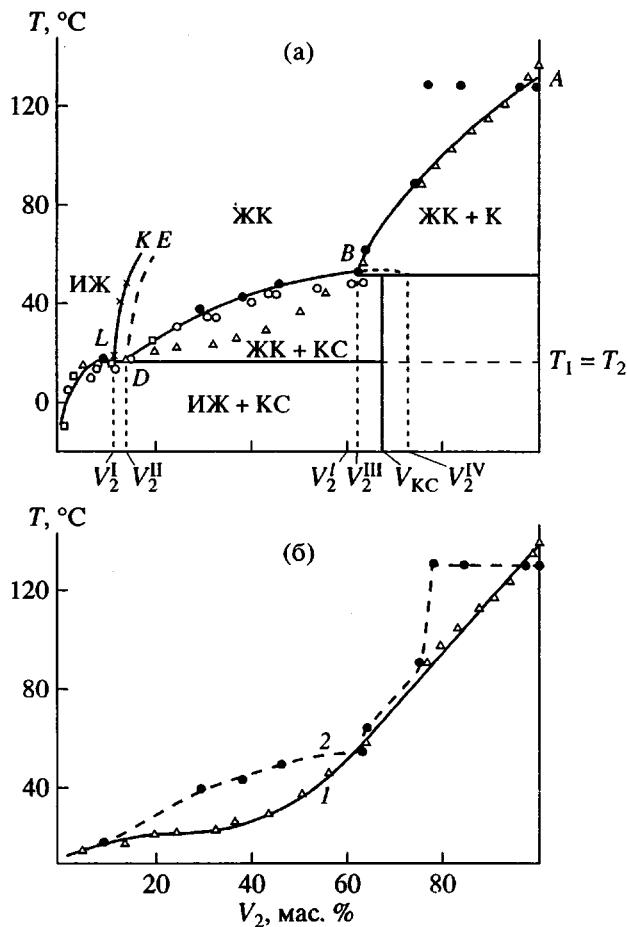


Рис. 1. Схема фазовой диаграммы, основанная на совокупности экспериментальных данных для растворов высокомолекулярных ПБГ ($2 \times 10^5 - 3 \times 10^5$) (а) и данные ДСК, взятые из работ [6] (1) и [4, 5] (2) (б). Треугольники – данные ДСК из работы [6]; остальные данные взяты из работ [4, 5]: темные кружки – данные ДСК, крестики на левой ветви двухфазного коридора – ревизованные результаты оптических измерений, светлые кружки – результаты определения точек помутнения и потери текучести; квадраты – результаты определения гелеобразования по механическим свойствам. Между кривыми LK и DE находится не обозначенный на рисунке узкий двухфазный коридор (ИЖ + ЖК).

может состоять система. Если за структурную единицу КС-фазы в соответствии с рентгенографическими данными принять совокупность двух повторяющихся звеньев ПБГ и трех молекул ДМФА, то, исходя из ММ звена ПБГ и молекулы ДМФА, нетрудно получить, что точное значение массовой доли ПБГ в КС составляет $V_2 = 2/3$ или $\sim 66.7\%$. Условная схема структурной единицы КС-фазы изображена на рис. 2б. Чтобы КС-фаза при разбавлении могла бы полностью превратиться в ЖК-фазу, необходимо в каждую структурную единицу КС-фазы добавить по крайней

мере одну молекулу растворителя (рис. 2а). Назовем ЖК-фазу, состоящую на 100% из таких структурных единиц, “предельной” ЖК-фазой. В “предельной” ЖК-фазе концентрация полимера (обозначим ее через V_2^I) составляет 60%. Если от каждой структурной единицы КС-фазы отнять по одной молекуле растворителя, то получим структурные единицы (рис. 2в), которые назовем “полусухими”. В этих структурных единицах концентрация полимера составляет 75%. Если на два звена ПБГ имеется всего одна молекула растворителя (рис. 2г), то в таких “сухих” структурных единицах содержится 85.7% полимера. Наконец, в “криSTALLоподобных” структурных единицах (рис. 2д) содержится 100% полимера.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Как и в работе Папкова [3], на рис. 1а обозначены характерные концентрации V_2^I , V_2^{II} , V_2^{III} и V_2^{IV} . Концентрации V_2^I и V_2^{II} – это известные и много раз определявшиеся в литературе соответственно первая и вторая критические концентрации у основания У2ФК. Положение концентраций V_2^{III} и V_2^{IV} понятно из рисунка, однако их физический смысл в литературе не рассмотрен. К концентрации $V_2^{III} = 63\%$ близка концентрация полимера в “предельной” ЖК-фазе $V_2^I = 60\%$, однако не проявляющаяся как V_2^{III} и V_2^{IV} в виде какой-либо особой точки на фазовой диаграмме.

Рассмотрим подробнее часть фазовой диаграммы в области высоких концентраций (рис. 3). При нагревании системы с $V_2^I = 60\%$ и переходе ее из области (ЖК + КС) в ЖК-монофазу в точке B' произойдет плавление, причем расплав в идеальном случае состоит только из структурных единиц “предельной” ЖК-фазы. При плавлении более концентрированных систем в расплаве неизбежно существовать структурные единицы другого типа, содержащие меньшее количество растворителя.

Тем не менее при концентрациях $V_2^I \sim 60\%$ еще не происходят те резкие изменения свойств (реологических, механических, оптических, тепловых [4, 5]), которые наблюдали экспериментально для исследованной системы при концентрациях выше всего на 3% [1]. Очевидно, для изменения свойств системы необходима достаточно большая доля в ней структурных единиц КС-фазы. Простые расчеты показывают, что дополнительные к концентрации предельной ЖК-фазы 3%

полимера могут образовать в ней до 48 мол. % структурных единиц чистой КС-фазы. При нагревании системы с $V_2^{\text{III}} = 63\%$ до температуры, соответствующей точке B'' (рис. 3) в системе как раз образуется 52 мол. % "предельной" ЖК-фазы и 48 мол. % КС-фазы. Таким образом, проясняется структурная специфика концентрации V_2^{III} , как концентрации, при которой образуется достаточно большое количество КС-фазы, резко изменяющее физические свойства системы.

Концентрация V_2^{IV} – это концентрация, соответствующая еще одному возможному изменению свойств системы при достаточно большом количестве "сухих" дефектов КС-фазы. Однако экспериментально пока не обнаружено никаких проявлений этой концентрации. Ясно, что она должна быть между концентрацией $V_{\text{KC}} = 66.7\%$ и концентрацией, соответствующей 100%-ному содержанию термодинамически неравновесной фазы "полусухих" структурных единиц ($V_2 = 75\%$). При $V_2 > 75\%$ всегда имеется некоторая доля кристаллоподобных структурных единиц. Единственное, может быть, экспериментальное проявление V_2^{IV} состоит в том, что в интервале концентраций от 60 до 72% (т.е. до значения близкого к V_2^{IV}) термограммы, получаемые методом ДСК, очень размыты [4, 6]. Отметим также, что V_2^{IV} – это концентрация, соответствующая точке гипотетической эвтектической смеси КС (если бы они плавились конгруэнтно) и кристаллитов.

Обсудим специфику температурных переходов в области высоких концентраций V_2 . При концентрациях $V_2 \leq V_2^{\text{III}}$ нагревание систем, находящихся в области фазовой диаграммы (ЖК + КС), должно приводить к конгруэнтному плавлению узлов гелей – КС (т.е. без их разложения на компоненты – растворитель и ПБГ) и переходу системы из двухфазного состояния (смеси КС с относительно разбавленной ЖК-фазой) в ЖК-фазу с концентрацией, соответствующей данному значению V_2 .

При $V_2^{\text{III}} < V_2 < V_{\text{KC}}$ нагревание должно приводить к инконгруэнтному плавлению гелей, т.е. к плавлению, сопровождающемуся разложением КС-фазы на растворитель и полимер. При этом часть компонентов образует новую ЖК-фазу с концентрацией полимера V_2^{III} в ней, а другая часть образует кристаллическую фазу, которая плавится при последующем нагревании до более высоких температур. При концентрациях $V_{\text{KC}} < V_2 < V_K$ ($V_2 = V_K = 100\%$) нагревание также должно приводить к инконгруэнтному плавлению КС; вместо

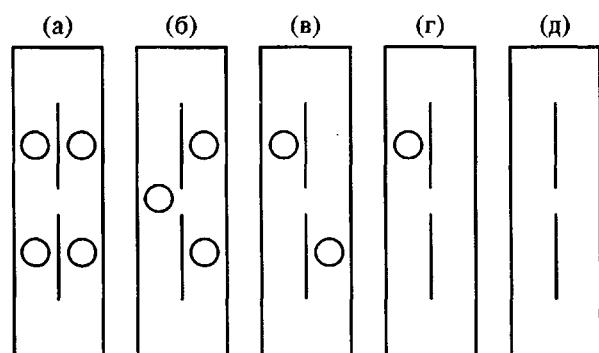


Рис. 2. Схемы условных структурных единиц в системе ПБГ-ДМФА. Палочками изображены повторяющиеся звенья ПБГ, кружками – молекулы ДМФА. а – предельная ЖК-фаза; б – КС-фаза; в – "полусухие" структурные единицы; г – "сухие" структурные единицы; д – кристаллическая фаза.

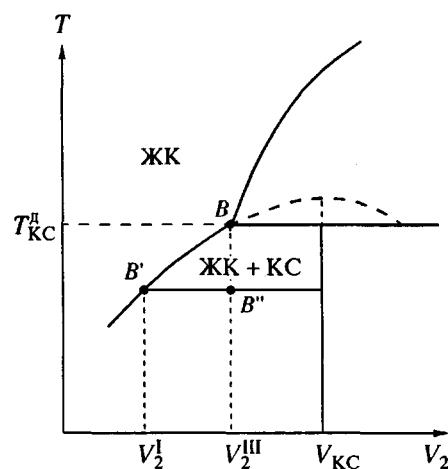


Рис. 3. Участок фазовой диаграммы, изображенный на рис. 1а. V_2^{I} – "предельная" ЖК-фаза, V_2^{III} – граница конгруэнтного и инконгруэнтного плавления гелей, V_{KC} – КС-фаза. T_{KC}^{d} – температура деструкции КС.

КС формируется ЖК-фаза и дополнительная часть кристаллической фазы. Таким образом, концентрация V_2^{III} разделяет области конгруэнтного и инконгруэнтного плавлению кристаллосольватов.

Проведем количественные оценки состава фаз, образующихся при плавлении и распаде кристаллосольватов. Результаты этих оценок сведены в таблицу. При плавлении 100%-ной КС-фазы часть полимера вместе со всем имеющимся в ней растворителем идет на формирование ЖК-фазы (состоящей из 52% мол. % структурных единиц

Рассчитанные соотношения фаз (мас. %) при плавлении КС в концентрированных ($V_2 \geq 60$ мас. %) системах ПБГ-ДМФА

V_2	ЖК	КС	К	ЖК	C_0	C'	C'/KC ($\times 100$)
60.0	12.9	87.1	0	100	0	0	0
62.8	7.5	92.5	0	100	0	0	0
63.0	7.2	92.8	0	100	0	0	0
64.0	5.2	94.8	0	97	3	3	3
66.0	1.4	98.6	0	92	8	8	8
66.7	0	100	0	90	10	10	10
70.0	0	90	10	81.1	18.9	8.9	10
72.0	0	84	16	75.7	24.3	8.3	10
76.0	0	72	28	64.9	35.2	7.2	10
82.0	0	54	46	48.7	51.3	5.3	10
88.0	0	36	64	32.4	67.6	3.6	10
94.0	0	18	82	17.2	83.8	1.8	10
96.0	0	12	88	10.8	89.2	1.2	10
98.0	0	6	94	5.4	94.6	0.6	10
100	0	0	100	0	100	0	—

Примечание. C_0 – максимальная общая доля кристаллической фазы после плавления КС, C' – максимальная доля вновь образовавшейся кристаллической фазы после плавления КС.

“предельной” ЖК-фазы и 48 мол. % кристалло-сольватных структурных единиц), а оставшаяся доля “сухого” полимера может пойти на формирование кристаллической фазы ПБГ (рис. 4).

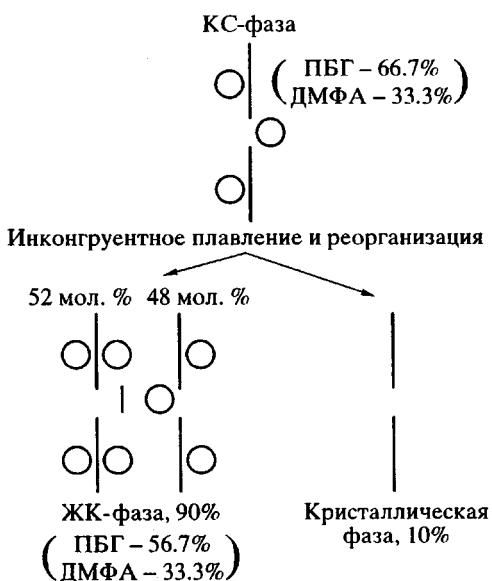


Рис. 4. Схема перераспределения компонентов при инконгруэнтном плавлении и последующей реорганизации КС-фазы.

Из проведенного рассмотрения становятся понятными особенности термограмм ДСК, снятых в широком интервале концентраций ПБГ, а именно – наличие двух пиков на термограммах в интервале концентраций 63–67% [1, 4]. Первый пик (или низкотемпературное плечо) связан с плавлением КС, а второй пик (или высокотемпературное плечо), очевидно, – с плавлением кристаллической фазы. Если скорость температурного сканирования слишком высока, то процессы структурной трансформации (плавление КС, образование ЖК-фазы, а также образование и плавление кристаллитов ПБГ) в сравнительно коротком температурном интервале могут привести к размытию пиков на термограммах. Именно на данное обстоятельство указывали в работе [6]; видимо, по этой причине там не приведены результаты определения температур фазовых переходов в области $65\% < V_2 < 77\%$ (рис. 1б).

При концентрациях $V_2 < V_{KC}$ доля кристаллической фазы, образующейся при плавлении КС, сравнительно невелика (таблица), однако реально, по различным причинам (например, из-за большой вязкости системы, затрудняющей кристаллизацию), концентрация вновь образующейся кристаллической фазы может быть еще меньше. Так, при $V_2 = 64\%$ она может составлять максимально ~3.0%, однако в реальном эксперименте она, очевидно, вообще не образуется, и на термограммах наблюдается один пик, соответствующий плавлению кристаллосольватов и переходу системы в ЖК-фазу. Можно полагать, что вместо 3% кристаллитов в системе образуется соответствующее количество структурных единиц, содержащих большее количество растворителя. При более высоких концентрациях полимера (однако меньших V_{KC}) максимальное количество образующейся кристаллической фазы по-прежнему невелико – не более 8–10% при общей концентрации ПБГ 64–66% (таблица). В связи с этим экзотермический эффект кристаллизации не может компенсировать эндотермический эффект плавления КС, и на термограммах наблюдаются два эндотермических пика, соответствующих плавлению КС и плавлению ЖК-фазы.

По достижении $V_2 = V_{KC}$ при плавлении монофазы КС максимально возможное количество образующейся кристаллической фазы составляет 10%. При дальнейшем увеличении исходной концентрации полимера в системе доля кристаллической фазы (образующейся при переходе через температуру деструкции кристаллосольватов T_{KC}^d рис. 3 и плавлении КС), снова падает. Однако с дальнейшим ростом V_2 доля исходных КС также падает, и по отношению к ним доля образующейся кристаллической фазы остается постоянной ~10% (таблица). Такого количества кристаллической

фазы, очевидно, достаточно, чтобы экзотермический эффект кристаллизации был сопоставим с эндотермическим эффектом плавления КС. Это может быть одной из причин того, что при переходе из двухфазной области ($\text{КС} + \text{К}$) в двухфазную область ($\text{ЖК} + \text{К}$) никаких тепловых эффектов не наблюдается. Единственный пик на термограммах, полученных методом ДСК, соответствует плавлению кристаллитов и переходу системы в ЖК-монофазу.

Аналогичные соображения могут быть высказаны относительно переходов между областями ($\text{ИЖ} + \text{КС}$) и ($\text{ЖК} + \text{КС}$) – частичное плавление КС должно происходить одновременно с формированием ЖК-фазы. Более детально результаты термографических измерений будут обсуждены ниже.

Возникает вопрос о природе ЖК-монофазы, образующейся при переходе из двухфазной области ($\text{ЖК} + \text{К}$), т.е. при концентрациях полимера, превышающих его концентрацию в “предельной” ЖК-фазе. При $V_2 \geq V_2^{\text{III}}$ в общем случае при плавлении кристаллической фазы происходит ее переход в ЖК-фазу, не содержащую растворитель (хотя сразу же разбавляемую растворителем), иными словами, происходит термотропный переход. Таким образом, переход ($\text{ЖК} + \text{К}$) — ЖК можно рассматривать как термотропный. Кривая ликвидуса на приведенной фазовой диаграмме, а также наличие температуры перехода $T_{\text{K} \rightarrow \text{ЖК}}$ кристалла в термотропный ЖК являются, с нашей точки зрения, экспериментальными подтверждениями правильности этой гипотезы и необоснованности отнесения растворов жесткоцепных полимеров к категории лиотропных ЖК.

Температуры перехода кристаллической фазы в ЖК-фазу при $V_2 = 100\%$, измеренные двумя группами исследователей [4–6, 14] (точка A на рис. 1а), с одной стороны, достаточно близки между собою (130 и 137°C). С другой стороны, указанный разброс, возможно, не случаен, а обусловлен влиянием ММ (2×10^5 и 3.1×10^5 соответственно) на эту температуру.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ–ГЕЛЬ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯХ НИЖЕ V_2^{I}

Область низких концентраций, на первый взгляд, кажется исследованной лучше всего, поскольку именно ей посвящено наибольшее количество работ [4, 7–18]. Однако именно здесь, с нашей точки зрения, определенности меньше. Укажем хотя бы на то, что экспериментально можно наблюдать три различных по форме кривых равновесия между изотропной фазой и двухфазной обла-

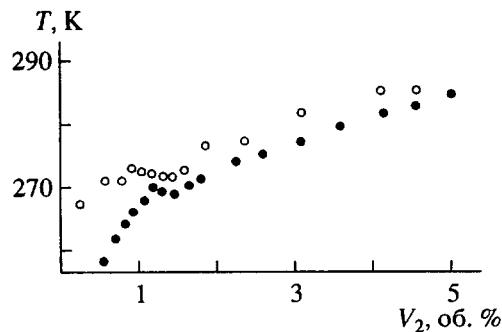


Рис. 5. Участок фазовой диаграммы в области малых концентраций ПБГ ($M = 3 \times 10^5$) и ДМФА, полученный при визуальном наблюдении за гелеобразованием в результате охлаждения. Светлые точки соответствуют началу процесса гелеобразования, темные – его окончанию [10].

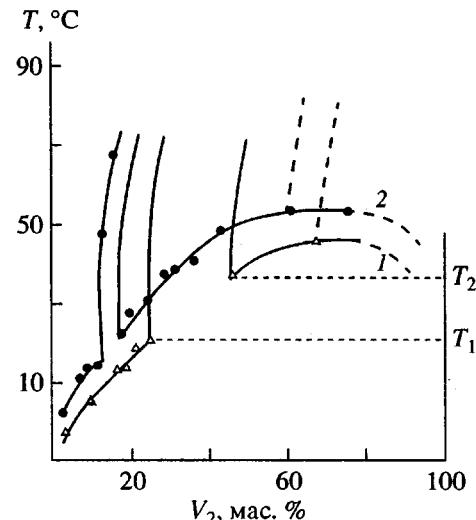


Рис. 6. Участки фазовых диаграмм растворов ПБГ в ДМФА [5]: $M = 5 \times 10^4$ (1) и 2×10^5 (2).

стью ($\text{ИЖ} + \text{КС}$): кривая с максимумом (рис. 5); кривая с “горизонтальной площадкой” и равенством температур T_1 и T_2 (рис. 1а); кривая с “вертикальным уступом” при различии температур T_1 и T_2 (рис. 6). (Напомним, что T_1 и T_2 – это температуры соответственно начала левой и правой ветви двухфазного коридора около его основания.) Кривые с “горизонтальной площадкой” и “вертикальным уступом” до сих пор в литературе не рассматривали.

По-видимому, есть два типа причин, влияющих на указанное разнообразие форм экспериментальных кривых. Один тип – причины чисто кинетического характера, связанные с термической предысторией образцов. Другой тип причин

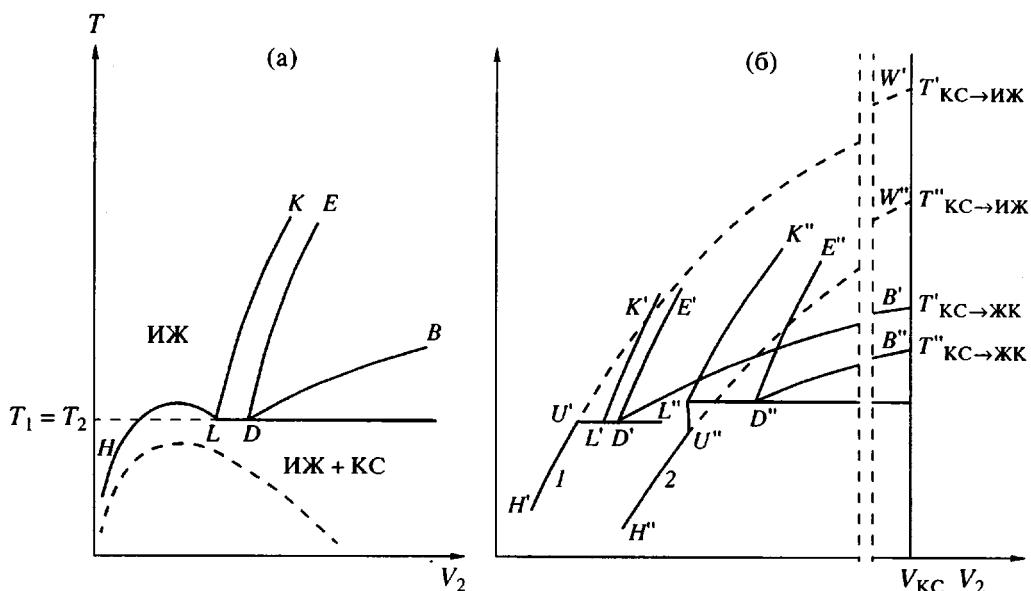


Рис. 7. Различные формы кривых фазового равновесия в области низких концентраций между изотропной фазой и двухфазной областью (ИЖ + КС). а – кривая с максимумом; штриховой линией показана кривая равновесия между двумя расслаивающимися растворами с верхней критической точкой; б – кривые с горизонтальной площадкой (1) и с вертикальным уступом (2).

может быть обусловлен влиянием ММ полимера на температуры переходов КС-фазы и соответственно на положение ликвидусных кривых КС-ЖК и КС-ИЖ.

На рис. 7 представлены схемы всех трех типов кривых фазового равновесия в области малых концентраций ПБГ. Начнем рассмотрение с фазовых кривых с максимумом в рассматриваемой области концентраций (рис. 7а). Для объяснения появления таких кривых следует привлечь еще одно равновесие – ИЖ–ИЖ (с верхней критической точкой) между двумя растворами. Оно, разумеется, относится лишь к потенциально возможным, хотя и часто встречающимся на практике, но его влияние, когда бинодаль находится не слишком низко по температурной шкале под кривой ликвидуса КС–ИЖ, сказывается отчетливо [19]. Скорость зарождения центров кристаллизации (в данном случае центров образования КС) при охлаждении раствора может быть ничтожно мала, особенно в области малых концентраций полимера. Однако если кристаллизация должна происходить в области потенциального расслоения ИЖ (под указанной бинодалью), то распад ИЖ становится реальностью. Это сразу ускоряет процесс кристаллизации, поскольку в более концентрированном растворе скорость зарождения центров кристаллизации выше. Такая ситуация, видимо, имела место в работе [10], где визуально наблюдали начало и конец процесса гелеобразования в этой области фазовой диаграммы. Экспериментальные кривые (рис. 5) имеют отчетливый максимум, форма которого, очевидно, по-

вторяет кривую равновесия ИЖ–ИЖ. Поскольку температуры кристаллизации повторяли форму указанной кривой, постольку и температуры плавления [7, 10] могли нести в себе эту информацию как термическую предысторию.

Теперь рассмотрим примеры предполагаемого влияния ММ полимера (рис. 7б). В случае высокой ММ кривая $W'H'$ ликвидуса КС–ИЖ, по-видимому, идет выше, чем в случае низкой ММ ($W''H''$) и пересекает У2ФК так, что образуется горизонтальная площадка $U'L'$ на кривой равновесия ИЖ–(ИЖ + КС) (рис. 7б, кривая 1). В случае низкой ММ такая площадка не образуется, а на кривой равновесия наблюдается своего рода “вертикальный уступ” $L''U''$ (рис. 7б, кривая 2).

Так как разница в упорядоченности между КС и изотропной фазой больше, чем между КС- и ЖК-фазой, мы полагаем, что кривые ликвидуса КС–ИЖ всегда идут круче, чем кривые ликвидуса КС–ЖК, а соответствующие гипотетические температуры переходов КС–ИЖ лежат выше, чем температуры переходов КС–ЖК. Некоторым подтверждением большей крутизны кривой ликвидуса КС–ИЖ является расчет, проведенный Balbi [20], из которого следует тот же вывод.

Относительно температур перехода КС–ИЖ могут быть высказаны различные соображения. Нам представляется, что данная температура должна совпадать с температурой перехода ЖК–ИЖ. Одним из аргументов в пользу этой точки зрения является примерное равенство температуры плавления кристалла в ИЖ и температуры

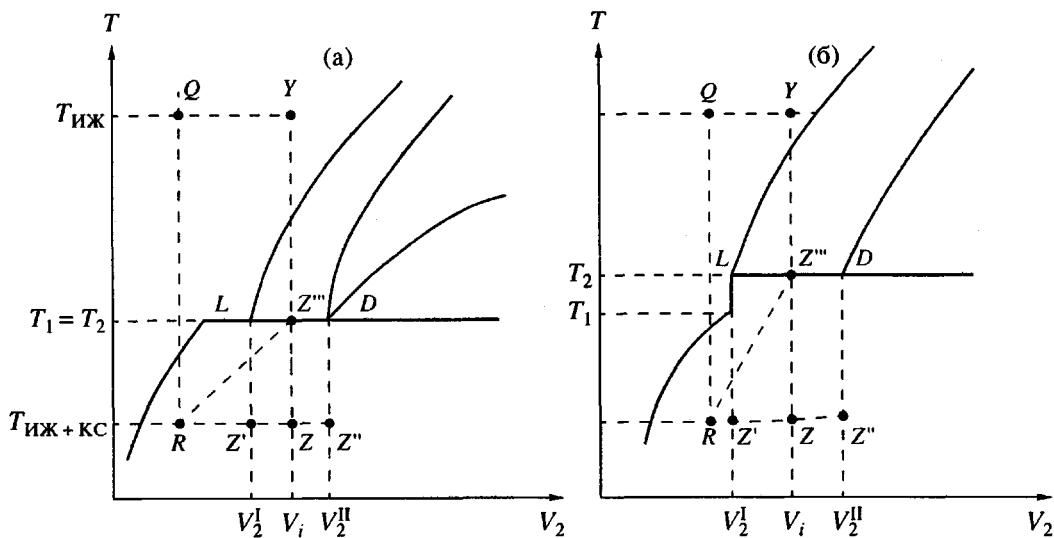


Рис. 8. Получение равновесных систем в гелеобразном состоянии (предполагаемые схемы их перемещений) на фазовой диаграмме с горизонтальной площадкой (а) и с вертикальным уступом (б).

перехода ИЖ–монотропный ЖК в мезогенных низкомолекулярных веществах. Однако в любом случае (и кривые ликвидуса, и температуры переходов) для более высоких ММ полимера должны лежать выше, чем для низких.

ОБЛАСТЬ “МЕТАСТАБИЛЬНЫХ” ГЕЛЕЙ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ С ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ПЛОЩАДКОЙ

Обратимся к фазовой диаграмме на рис. 8а. Выберем раствор с $V_2 = V_i$ и будем охлаждать его из точки Y при $T = T_i$ в ИЖ-фазе до $T = T_{\text{ИЖ}} + \text{кс}$. При этом следует рассмотреть несколько возможных вариантов результатов эксперимента (определеных только кинетикой протекающих в системе процессов).

Будем квазиравновесно понижать температуру ИЖ. По достижении У2ФК произойдет расложение на две фазы с концентрациями полимера V_2^I и V_2^{II} , и далее эти фазы будут охлаждаться, двигаясь каждая по своей ветви У2ФК до точек L и D соответственно, находящихся при $T = T_1 = T_2$. ЖК-фаза, существующая в точке D , вследствие своей упорядоченности будет более склонна к кристаллизации (образованию КС) и при дальнейшем сканировании по температуре быстро или с малым переохлаждением образует гель. В то же время ИЖ, проходящая через точку L , как не имеющая упорядоченности и более разбавленная, может иметь значительно большую, чем ЖК, склонность к переохлаждению. Тем не менее в случае именно квазиравновесного охлаждения следует ожидать практически одновременно-

го отверждения обеих фаз. Это тем более правдоподобно, что поверхность раздела между фазами может служить центром кристаллизации в изотропной фазе. Однако и в состоянии общего геля будут зафиксированы существование двух фаз и расслоение системы (точки Z и Z''), наблюдавшиеся в предыдущей области фазовой диаграммы.

Каждый из образующихся гелей тоже представляет собой двухфазную систему со своим соотношением компонентов, задаваемым концентрациями V_2^I и V_2^{II} . Так как при высокой ММ полимера эти концентрации чрезвычайно близки, гели, образующиеся из изотропной и анизотропной фаз, оказываются близкими по составу и свойствам. Тем не менее с принципиальной точки зрения “память” о ранее существовавших двух фазах делает общий гель термодинамически неравновесным, хотя и устойчивым вследствие потери текучести. Даже последующий отжиг может быть мало эффективным, поскольку он не ликвидирует неоднородность образца, задаваемую двухфазным коридором. Таким образом, квазиравновесное охлаждение двухфазной системы рассматриваемого типа может привести к неравновесному гелю.

Рассмотрим вариант быстрого охлаждения, при котором система не успевает расслоиться на макрофазы. На рис. 8а быстрое охлаждение системы отражается переходом из конфигуративной точки Y в конфигуративную точку Z . Из положения точки Z ясно, в каком соотношении произойдет в геле микрофазное разделение на изотропную и КС-фазы. Последующим отжигом такой гель можно перевести в состояние, сколь угодно близкое к равновесному в точке Z''' ; в результате

при нагревании он даст одну и ту же температуру плавления для всех растворов с концентрациями между V_2^I и V_2^{II} .

Однако возможен и другой вариант получения термодинамически равновесного геля в указанном интервале концентраций. Можно провести охлаждение ИЖ-фазы при достаточно низкой концентрации так, чтобы образовался единый по всему образцу гель (путь из точки Q в точку R на рис. 8а). Затем откачивая пары растворителя и нагревая систему (последовательно или одновременно), можно получить равновесные гели, в том числе как угодно близкие к кривой фазового равновесия между гелем и У2ФК (например, по пути RZZ'' или по пути RZ'').

ОБЛАСТЬ "МЕТАСТАБИЛЬНЫХ" ГЕЛЕЙ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ С ВЕРТИКАЛЬНЫМ УСТУПОМ

В случае фазовых диаграмм с "вертикальным уступом" расслоение гелей, образующихся при квазиравновесном охлаждении, выражено значительно ярче, чем в предыдущем случае. Это обусловлено тем, что такие диаграммы скорее всего наблюдаются для растворов относительно низкомолекулярных ПБГ (рис. 6). Для таких растворов значительно шире У2ФК, а температуры T_1 и T_2 заметно отличаются. Таким образом, при квазиравновесном охлаждении образца из У2ФК и переходе его через температуру T_2 (рис. 8б) образуется гель из анизотропной части образца. Изотропная фаза останется текучей и термодинамически равновесной вплоть до температуры T_1 , к которой она движется по вертикальной стенке до пересечения с кривой ликвидуса КС-ИЖ.

Ниже температуры T_1 образец опять состоит из двух гелей. Таким образом, состояние образца в целом не будет отражаться какой-либо конфигуративной точкой, соответствующей концентрациям между V_2^I и V_2^{II} . При нагревании такого образца произойдет плавление различных его частей в обратном порядке, сначала менее концентрированной при T_1 , а затем более концентрированной при T_2 . Для получения единого по всему образцу термодинамически равновесного геля можно применить те же приемы, которые описаны в предыдущем случае. Тогда равновесный гелеобразный образец при нагревании даст одну и ту же температуру плавления для всех систем с концентрациями между V_2^I и V_2^{II} .

Таким образом, для получения термодинамически равновесных гелей требуется не совсем обычный путь. Эта особенность определяется необходимостью перехода из одной двухфазной об-

ласти фазовой диаграммы в другую двухфазную область с одновременной потерей текучести системы.

Подчеркнем, что уменьшение ММ в дополнение к перечисленным ранее изменениям характеристик У2ФК приводит к увеличению разности температур $T_2 - T_1$.

О РЕЗУЛЬТАТАХ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ ДСК

В литературе рассмотрены особенности термографических исследований бинарных систем [21], незнание которых может приводить к некорректной постановке экспериментов и к неправильной интерпретации получаемых экспериментальных результатов. В частности, при переходе через двухфазную область с пересечением двух кривых равновесия на ДСК термограммах часто наблюдается только один пик. Однако и наличие пика может не означать перехода через кривую равновесия.

Приведем результаты теоретических термографических исследований, имеющие непосредственное отношение к теме этой статьи. На рис. 9 представлены схемы типичной фазовой диаграммы бинарной системы с простой эвтектикой (рис. 9а) и схемы соответствующих изменений теплоемкости C_p (рис. 9б), концентрационной зависимости скачка теплоемкости ΔC_p при переходе из гетерофазной области в монофазную (рис. 9в), кривых ДСК (рис. 9г) и так называемых $T-t$ -диаграмм, где t – время (рис. 9д) [21].

Рассмотрим эти схемы применительно к нагреванию систем, находящихся ниже температуры T_e и обладающих концентрациями от V_e до $V_2 = 1$.

При переходе через температуру T_e в точке эвтектики наблюдается скачок теплоемкости ($C_p \rightarrow \infty$). При дальнейшем повышении температуры величина C_p в жидкой монофазе плавно возрастает. На термограммах должен наблюдаваться один довольно резкий пик, соответствующий скачку C_p , а на $T-t$ -диаграммах – горизонтальная площадка, соответствующая времени плавления образца. При удалении от точки эвтектики к более высоким (низким) концентрациям, при переходе через температуру T_e по-прежнему всегда наблюдается скачок теплоемкости, соответствующий плавлению части образца эвтектического состава. Однако вес этого пика уменьшается пропорционально весу указанной части образца. Соответственно уменьшается величина пика на термограммах (рис. 9г).

Величина C_p после перехода через T_e сначала несколько возрастает, а затем при пересечении

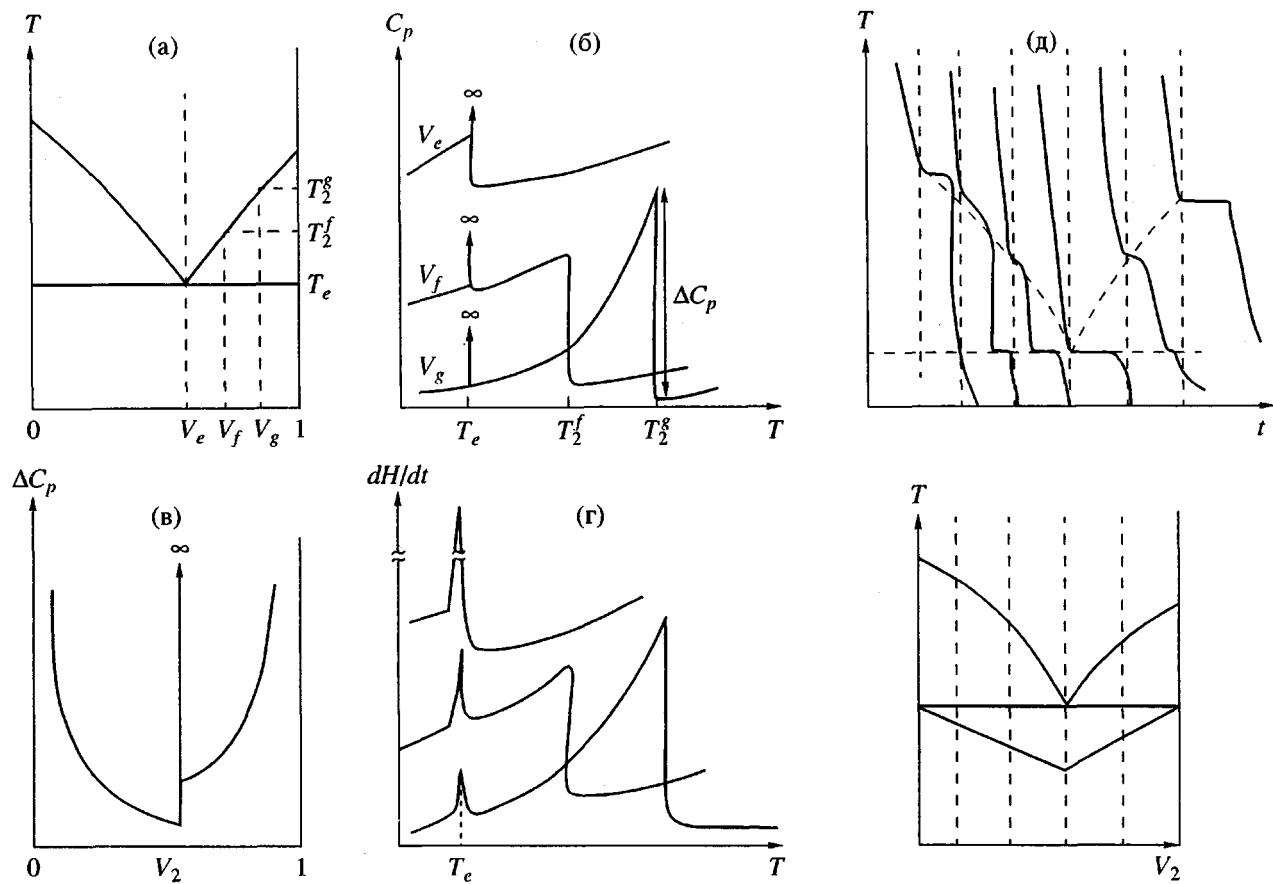


Рис. 9. Схемы, поясняющие специфику термографических измерений в случае бинарных систем. а – схема фазовой диаграммы бинарной системы с простой эвтектикой; б – изменение теплоемкости C_p ; в – изменение скачка теплоемкости ΔC_p при переходе через кривую ликвидуса; г – изменение мощности тепловыделения на термограммах; д – изменение температуры во времени (T - t -диаграммы).

кривой ликвидуса резко падает на ΔC_p и снова плавно увеличивается при повышении температуры монофазы. Скачок ΔC_p мал вблизи точки эвтектики (рис. 9в) и соответственно мала сингулярность на термограммах ДСК (рис. 9г). Поэтому регистрация кривой ликвидуса методом ДСК вблизи точки эвтектики представляет сложности, особенно при больших скоростях сканирования. Однако вдали от точки эвтектики при больших скоростях сканирования может быть затруднительна регистрация перехода через T_e . Аналогичные осложнения возникают при получении T - t -диаграмм (рис. 9д).

Затруднения обнаружения переходов между областями фазовой диаграммы методом ДСК могут быть связаны не только со скачком теплоемкости при переходе через T_e , но и с тем обстоятельством, что по мере нагревания (охлаждения) системы, находящейся в двухфазной области под кривой ликвидуса, в ней происходит перераспределение соотношения фаз. При подходе к ликвидусу в соответствии с правилом рычага в системе должно

оставаться слишком мало плавящейся фазы. Соответственно и тепловые эффекты должны быть малы, что проявляется на T - t -диаграммах. Однако здесь при больших скоростях сканирования легче обнаружить этот переход на термограммах ДСК, поскольку в большей степени сохранится плавящаяся фаза при подходе к кривой равновесия. Поэтому нам представляется, что в зависимости от особенностей конкретных систем скорости температурного сканирования при измерениях методом ДСК должны быть различны в разных областях фазовых диаграмм.

В связи с отмеченным вернемся к экспериментальным данным, полученным двумя группами авторов для систем ПБГ-ДМФА (рис. 1б). По-видимому, в работе [4] скорость нагревания (5 град/мин) была высокой. Поэтому авторы обнаружили только переходы через ликвидус. Достоверность этих результатов, как мы уже отмечали, подтверждается другими методами, регистрирующими образование гелей на кривой ликвидуса КС-ИЖ.

В работах [4, 6] скорость нагревания образцов была, по-видимому, меньшей. Поэтому в области концентраций 20–40% авторы, скорее всего, описали переход из области (ИЖ + КС) в область (ЖК + КС). Однако, если использованная скорость нагревания была достаточно малой в указанной области концентраций, то по мере повышения концентрации и приближения ее к концентрации КС-фазы скорость нагревания оказывалась слишком большой, чтобы система успевала перестраиваться. В результате экспериментальные точки оказываются между кривыми равновесия в области концентраций 40–50%. Вблизи V_{KC} сложность структурных перестроек (плавление КС и дополнительная кристаллизация) приводят к затруднениям при интерпретации кривых ДСК. По-видимому, по этой причине авторы [4, 6], как указано выше, не приводят данных о температурах переходов при концентрациях 58–72%.

При более высоких концентрациях, если скорость нагревания оставалась неизменной, она также становилась слишком высокой, чтобы зарегистрировать переходы в твердом или гелеобразном состоянии. Поэтому экспериментальные точки в данной области отражают, по нашему мнению, только переходы в жидкое агрегатное состояние при пересечении ликвидуса. Форма указанной кривой, построенная по данным работы [6], и близкое соответствие температур плавления кристаллической фазы, полученных обеими группами исследователей, подтверждают справедливость сделанных нами выводов и оправдывают сделанное построение фазовой диаграммы в области высоких концентраций.

Отметим также, что, согласно работе [21], теплоемкость C_p для двухкомпонентной гетерогенной материально изолированной системы в двухфазной области равна

$$C_p = \sum_{\alpha=1}^2 m_\alpha C_{p\alpha} + T \sum_{\alpha=1}^2 m_\alpha g_{xx,\alpha} |dV_2^\alpha/dT|_p^2,$$

где $\alpha = 1, 2$ – компоненты системы, m_α – их мольные доли, $C_{p\alpha}$ – их изобарические мольные удельные теплоемкости, T – температура, $g_{xx,\alpha}$ – вторая производная энергии Гиббса по изменению доли фазы α , а $|dV_2^\alpha/dT|_p^2$ – изменение доли фазы α при варьировании температуры.

Отсюда следует, что теплоемкость системы равна сумме теплоемкостей сосуществующих фаз только в том случае, если при изменении температуры соотношение фаз не меняется, т.е. границы двухфазной области на фазовой диаграмме вертикальны. Этот случай соответствует нагреванию монофазных гелей от температуры T_1 до температуры T_2 на фазовых диаграммах с “верти-

кальным уступом”, т.е. при относительно малых молекулярных массах ПБГ или других систем с достаточно малым осевым отношением стержневидных молекул. Следовательно, при прохождении таких систем через температуру T_1 теплоемкость системы меняется скачком, что может проявляться на термограммах ДСК, но пока экспериментально никем не наблюдалось.

ОСНОВНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 10а представлена обобщенная схема фазовой диаграммы, полученной нами на основе данных литературы для системы ПБГ–ДМФА. Диаграмма соответствует $M = (2-3) \times 10^5$, но за небольшими исключениями отражает особенности фазовых диаграмм и для растворов ПБГ с меньшими ММ. Обсудим эту диаграмму в двух аспектах: что на диаграмме установлено надежно и что на ней требует дальнейшего уточнения или может быть изменено при последующих исследованиях этой и подобных систем. Отметим сразу, что возможные изменения мы связываем главным образом с учетом влияния ММ полимера и с кинетическими условиями изменений температуры при проведении исследований.

Тремя независимыми группами исследователей [4–6, 14, 22] установлена температура плавления кристаллической фазы ПБГ (130 – 137)°С. Некоторый разброс данных, возможно, обусловлен различиями ММ исследованных образцов.

По-видимому, достаточно установлено положение ликвидуса К–ЖК (рис. 10а, кривая AB) [6, 14], хотя положение точки B , может быть еще уточнено. Эта кривая получена пока лишь в одной работе (работа [6] представляет собой обзор, в котором использована работа [14]). Однако данный результат имеет принципиальное значение, поскольку свидетельствует о том, что расплав ПБГ является термотропным ЖК, температура плавления которого понижается в присутствии растворителя. Дополнительным подтверждением этому служат данные работы [22], где исследовалось плавление гелей в системе ПБГ–бензиловый спирт.

Несомненно, с нашей точки зрения, существование КС-фазы и концентрации полимера V_{KC} , которой в определенном интервале температур соответствует чистая монофаза кристаллосольватов ($V_{\text{KC}} = 66.7\%$ в исследованной системе).

Представляется близкой к истинной форме кривой ликвидуса КС–ЖК (кривая BD) вплоть до тройной точки D (хотя положения кривой и точки D зависят от ММ).

Надежно многочисленными исследованиями [5, 7–10] установлено наличие узкого двухфазного коридора с некоторым наклоном в сторону больших концентраций. Однако и в этом случае положение коридора по обеим координатам, температуре и концентрации, значения V_2^I и V_2^{II} , ширина и форма коридора зависят от ММ полимера.

Теперь рассмотрим те особенности фазовой диаграммы, которые могут быть уточнены или впервые установлены при дальнейших исследованиях (рис. 10б).

Хотя из фазовой диаграммы следует, что точка A на ней соответствует переходу из кристаллического в ЖК-состояние, однако желательно подтверждение этого структурными методами (микроскопическими и дифракционными, аналогично тому, как при идентификации низкомолекулярных ЖК).

Пока не установлена температура перехода из термотропного ЖК-состояния в изотропную жидкость (точка A'). По-видимому, этому мешает то обстоятельство, что указанная температура лежит выше температуры термодеструкции полимера. Представляется два возможных пути выхода из создавшейся ситуации. Первый путь связан с изучением ПБГ или других жесткоцепных полимеров со сравнительно малыми ММ и с последующей экстраполяцией к более высоким, второй путь – с очень быстрым (“ударным”) нагреванием, таким, что распад полимера не успеет произойти за время плавления. Определение температуры перехода в ИЖ даст реперную точку для обеих ветвей узкого двухфазного коридора.

Практически не исследовано равновесие между КС- и кристаллической фазами. Их совместное состояние еще должно быть определено, хотя полимерная специфика, выражаясь в больших временах релаксации при больших концентрациях раствора, может усложнить выяснение истины.

Быстрое нагревание чистой КС-фазы может способствовать определению температуры ее конгруэнтного плавления $T_{\text{КС} \rightarrow \text{ЖК}}$.

Отметим также важность температур перехода ЖК-состояния в узкий двухфазный коридор в области высоких концентраций. Иными словами, важно установление загиба узкого двухфазного коридора с ростом концентрации полимера вплоть до $V_2 = 100\%$, где обе ветви этого коридора сходятся в точке перехода (плавления) термотропной ЖК-фазы в ИЖ. В этом случае было бы получено еще одно весьма важное подтверждение концепции термотропности исследуемых систем. При этом узкий двухфазный коридор рассматривается как область

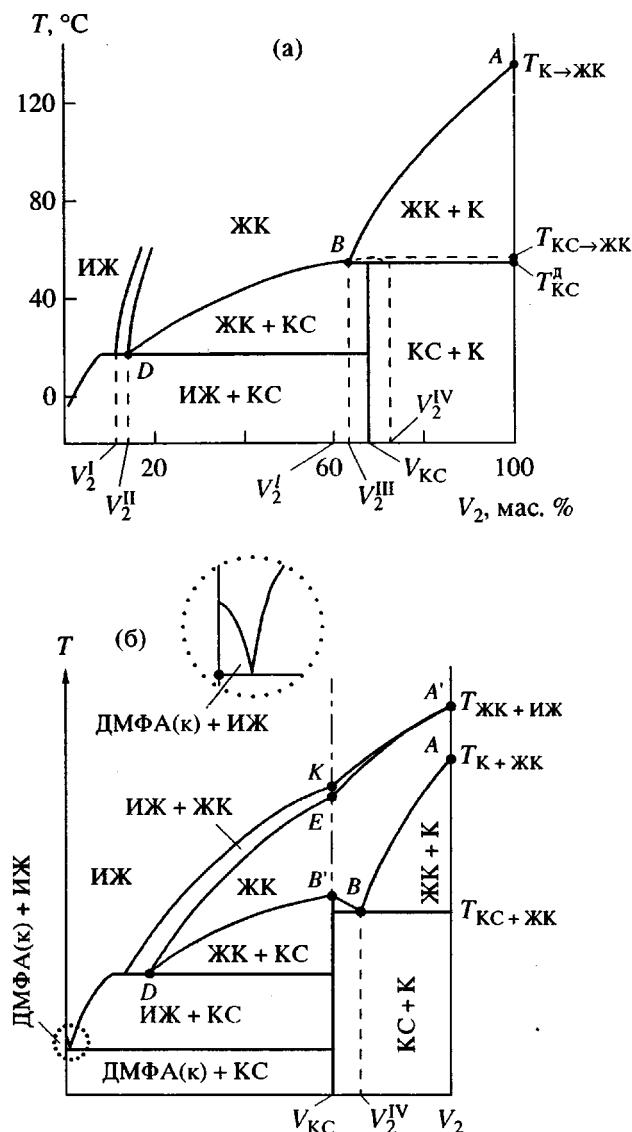


Рис. 10. Итоговые схемы фазовых диаграмм ПБГ–ДМФА. а – обобщенная фазовая диаграмма, составленная на основе имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных; б – гипотетическая фазовая диаграмма в широких интервалах изменений концентрации и температуры.

существования термотропной (а не лиотропной, как обычно принято считать) разбавленной растворителем ЖК- и ИЖ-фаз, а левая ветвь коридора – как кривая ликвидуса между термотропной ЖК- и изотропной фазами.

По нашему мнению, необходимо более детальное исследование влияния ММ полимера на форму и положение кривых ликвидуса КС–ИЖ и КС–ЖК. В частности, представляет интерес систематическое изучение проявлений ММ в изменении формы кривых фазового равновесия КС–ИЖ (от

горизонтальной площадки до вертикального уступа), а также в изменениях разности температур T_1 и T_2 . Желательно также более детальное изучение формы загиба узкого двухфазного коридора. При $V_2 = V_{KC}$ форма этого коридора может иметь особенности в точках E и K (рис. 10б).

Для полноты картины в области самых низких температур и концентраций на рис. 10б изображена кривая ликвидуса кристалл ДМФА–ИЖ (хотя она практически совпадает с осью температур) и область твердого раствора кристаллов ДМФА и КС.

Многое из рассмотренного в этом разделе гипотетично. Тем не менее проведенное рассмотрение, по-видимому, полезно для понимания сложного сочетания фазовых равновесий и влияния кинетики и термической предыстории на вид реальных фазовых диаграмм. Можно также выразить осторожный оптимизм, полагая, что вопрос о полном виде экспериментальной фазовой диаграммы ПБГ–растворитель в ближайшие годы может получить окончательное решение в связи с синтезом поли(*n*-замещенных- γ -бензил-*L*-глютамат)ов [23], в которых обнаружена термотропная жидкокристалличность и в сухих полимерах, и в их растворах, причем при тех температурах, которые существенно ниже температуры термодеструкции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критический анализ существующих теоретических и экспериментальных данных позволил ранее предложить новую фазовую диаграмму для системы ПБГ–ДМФА во всей области концентраций. Особая роль на этой фазовой диаграмме принадлежит КС, которые тождественны обнаруженной ранее и описанной в литературе "комплексной" фазе. Существование КС объясняет образование термообратимых гелей, где КС играют роль узлов. Проведенная классификация условных структурных единиц системы ПБГ–ДМФА в области высоких концентраций и количественные оценки доли этих единиц в различных областях фазовой диаграммы позволили прояснить физический смысл некоторых фазовых переходов и соответствующих особых точек и кривых равновесия на фазовой диаграмме. Рассмотрение кривых ликвидуса КС–ЖК–раствор и КС–изотропный раствор позволило предположительно объяснить некоторые особенности фазовых диаграмм в области низких концентраций полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург Б.М., Шепелевский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1905.
2. Папков С.П. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. Гл. 2. С. 43.
3. Papkov S.P. // Liquid Crystal Polymers / Ed. by Gordon M., Platé N.A. Advances in Polymer Science. № 59. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. Р. 75.
4. Сыромятникова Т.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
5. Ginzburg B.M., Siromyatnikova T.A., Frenkel S.Y. // Polym. Bull. 1985. V. 13. № 2. P. 139.
6. Uematsu I., Uematsu Y. // Liquid Crystal Polymers / Ed. by Gordon M., Platé N.A. Advances in Polymer Science. № 59. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. P. 37.
7. Wee E.L., Miller W.G. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 10. P. 1446.
8. Miller W.G. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1978. V. 29. P. 519.
9. Miller W.G., Kou L., Tohyama K., Voltaggio V. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1978. № 65. P. 91.
10. Miller W.G., Wu L.L., Wee E.L., Santee G.L., Rai J.H., Goebel K.D. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1/2. P. 37.
11. Wee E.L., Miller W.G. // Liquid Crystals and Ordered Fluids / Ed. by Johnson J.F., Porter R.S. New York: Plenum Press, 1978. V. 3. P. 371.
12. Miller W.G., Rai J.H., Wee E.L. // Liquid Crystals and Ordered Fluids / Ed. by Johnson J.F., Porter R.S., New York: Plenum Press, 1978. V. 2. P. 243.
13. Russo P.S., Miller W.G. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 7. P. 1324.
14. Watanabe J., Kishida H., Uematsu I. // Polym. Prepr. Jpn. 1981. V. 30. № 2. P. 279.
15. Гинзбург Б.М., Сыромятникова Т.А., Френкель С.Я., Власов Г.П., Овсянникова Л.А., Рудковская Г.Д., Шабельс Б.М., Иванова Р.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 245.
16. Сыромятникова Т.А., Сапрыкина Н.Н., Штагер В.В., Гинзбург Б.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 245.
17. Волчек Б.З., Пуркина А.В., Лебедев Г.А., Власов Г.П., Овсянникова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 841.
18. Волчек Б.З., Пуркина А.В., Власов Г.П., Овсянникова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 154.
19. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.

20. *Balbi C., Bianchi E., Ciferri A., Tealdi A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1980. V. 18. № 10. P. 2037.
21. *Filippov V.K., Chernik G.G.* // *Termochim. Acta*. 1986. V. 101. P. 65.
22. *Sasaki Sh., Hikata M., Shiraki C., Uematsu I.* // *Polym. J.* 1982. V. 14. № 3. P. 205.
23. *Iizuka E., Abe K., Hanabusa K., Shirai H.* // *Curr. Top. Polym. Sci.* 1987. V. 1. P. 235.

Features of Phase Transitions in Various Regions of Phase Diagram of the Poly(γ -benzyl-L-glutamate)–Dimethylformamide System

B. M. Ginzburg and A. A. Shepelevskii

*Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Prospect 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

Abstract—The features of phase transitions in the poly(γ -benzyl-L-glutamate)–dimethylformamide system are considered in the entire range of concentrations, with a special attention to the transitions involving the melting or formation of gels having crystallosolvent junctions. Some features of the phase diagrams observed in the region of low polymer concentrations are explained on the basis of analysis of the crystallosolvent–liquid crystal (CS–LC) and CS–isotropic solution liquidus curves. A structure-related interpretation of the features of phase transitions in the region of high polymer concentrations is proposed proceeding from the notion of various structural defects in crystallosolvates and of the “limiting” liquid-crystalline phase. This approach also qualitatively explains the experimental data obtained by the method of differential scanning calorimetry.