

УДК 541.64:536.4

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖК-ДЕНДРИМЕР ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИИ + ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД¹

© 2001 г. В. И. Кленин*, Ю. В. Панина*, В. И. Яроцкий*, С. А. Пономаренко**,
Н. И. Бойко**, В. П. Шибаев**

*Саратовский государственный университет
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 22.06.2000 г.
Принята в печать 25.07.2000 г.

Методом отношения объемов фаз получена диаграмма состояния системы ЖК-дендример третьей генерации + четыреххлористый углерод в координатах температура–концентрация в интервале температур 0–90°C и концентраций дендримера 1–55 мас. %. На диаграмме установлены три области: область изотропного раствора I при $c < 1.7$ мас. % и две области двухфазного разделения: фазы I и II существуют в области $1.7 < c < 36.5$ мас. %, фазы II и III – в области $36.5 < c < 55$ мас. %. Диаграмма состояния изучаемой системы обладает характерными чертами известных диаграмм состояния систем ЖК-полимер + низкомолекулярная жидкость, но имеет и существенные отличия: широкая область концентраций существования фаз I и II и вертикальность границ области во всем интервале температур; необычная надмолекулярная структура фазы II (методом поляризационно-оптической микроскопии в фазе II не обнаружено двулучепреломляющих структур). Установлено, что процесс выделения анизотропной фазы III кинетически затруднен и протекает через стадию образования сферолитной ЖК-фазы.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы синтезированы полимеры и олигомеры нового класса – ЖК-дендримеры со сверхразветвленной молекулярной структурой. Молекулы дендримеров имеют сферическую форму и состоят из дендритной карбосилановой матрицы различной генерации и жестких мезогенных фрагментов, присоединенных к матрице посредством гибких алифатических спейсеров [1–6].

В настоящее время в литературе представлена информация о фазовом состоянии и физико-химических свойствах конденсированных дендримеров [2, 5, 6] и их разбавленных растворов [7, 8].

Фазовое состояние смесей ЖК-дендример + низкомолекулярная жидкость практически еще не изучено. Между тем, именно такие системы образуют-

ся при получении и переработке дендримеров и могут найти практическое применение.

В настоящей работе проведен фазовый анализ системы ЖК-дендример третьей генерации + четыреххлористый углерод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

ЖК-дендример G-3(Und-CB)₃₂ (далее G-3) содержит 32 цианобифенильные мезогенные группы (CB), присоединенные к карбосилановой матрице третьей генерации посредством гибкихundiциленовых (Und) алифатических спейсеров $-(CH_2)_{10}COO-$ (рис. 1). Синтез этого дендримера G-3 описан в работе [1]. ЖК-состояние конденсированного G-3 реализуется в области $-22.5...+92^{\circ}C$, при $57^{\circ}C$ осуществляется фазовый переход G-3 из смектической C в смектическую A-фазу [6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 96-0922).

E-mail: KleninVJ@info.sgu.ru (Кленин Виталий Иосифович).

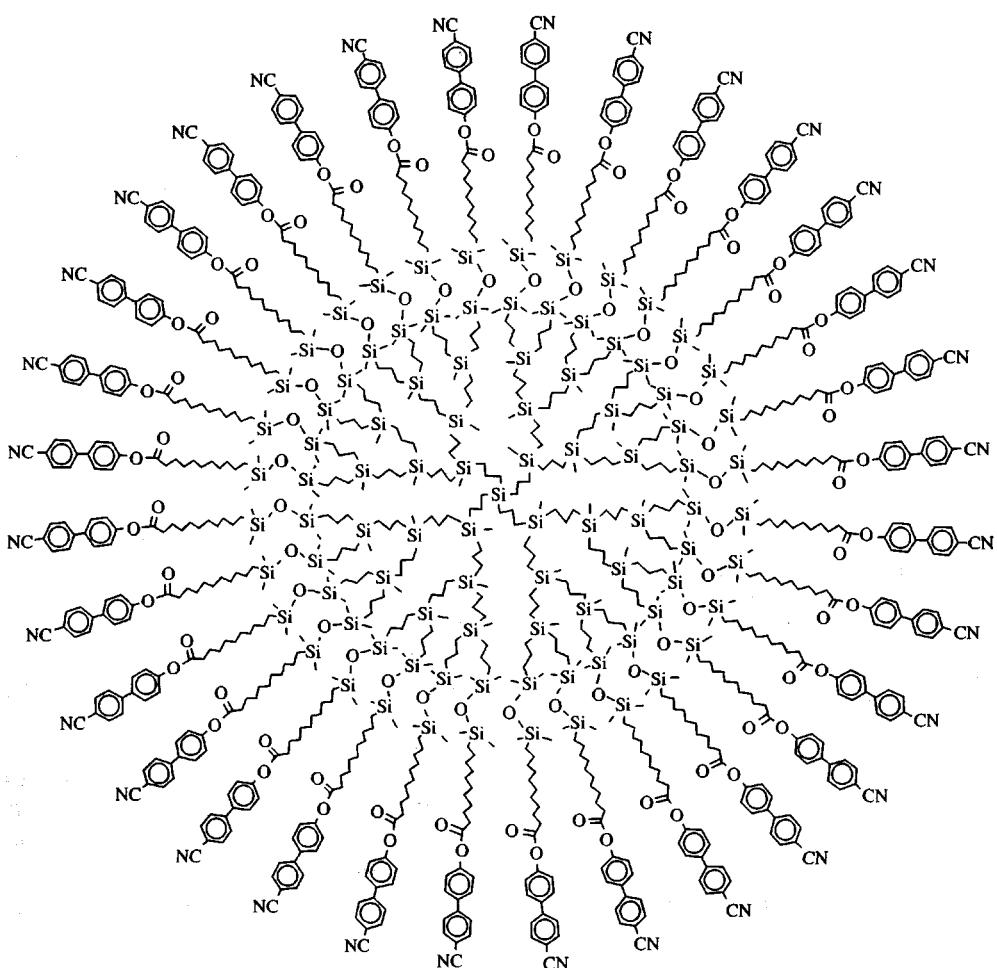


Рис. 1. Структурная формула ЖК-дендримера третьей генерации с цианобифенильными мезогенными группами.

Объектами исследования служили смеси G-3 и четыреххлористого углерода с концентрацией G-3 в интервале 1–55 мас. %. Смеси готовили при 35°C в течение 15 мин при перемешивании после набухания при комнатной температуре в течение 10–15 мин.

Диаграмму состояния системы G-3 + CCl₄ в координатах температура–концентрация строили методом отношения объемов фаз.

Область двухфазного состояния системы (1.7 < *c* < 36.5 мас. %) установили, измеряя отношение объемов фаз при различных температурах для систем с суммарной концентрацией дендримера 2, 3, 7 и 10 мас. % в интервале 0–90°C. Концентрацию дендримера в каждой фазе определяли по сухому остатку.

Положение левой границы области двухфазного состояния 1.7 < *c* < 36.5 мас. % также получи-

ли по концентрационной зависимости удельной приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c'$ системы G-3 + CCl₄ в диапазоне концентраций полимера 1–2 мас. %. Вязкость измеряли на вискозиметре Оствальда при 25 ± 0.1°C. Для каждого измерения вязкости готовили раствор заданной концентрации смешением компонентов.

В области концентраций 36.5–55 мас. % температуру фазового разделения определяли визуально по исчезновению и появлению границы раздела фаз при изменении температуры. Зависимость отношения объемов фаз от температуры в этой области диаграммы состояния удалось измерить для системы с концентрацией G-3 44 и 55 мас. % (скорость изменения температуры 0.1 град/мин). Смеси с содержанием G-3 более 36.5 мас. % были получены путем испарения CCl₄ из устойчивой фазы с концентрацией 36.5 мас. %, поскольку

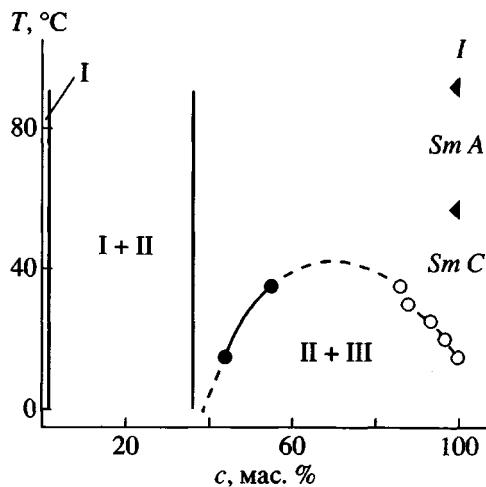


Рис. 2. Диаграмма состояния системы ЖК-дendрипер третьей генерации + CCl_4 . На диаграмме при $c = 100$ мас. % точки Sm C , Sm A и I указывают температуры фазовых переходов конденсированного dendрипера соответственно между смектической C , смектической A ЖК-фазами и изотропным состоянием [6].

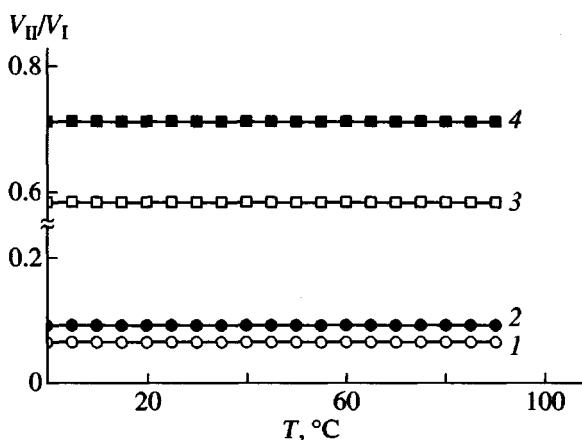


Рис. 3. Зависимость отношения объемов фаз I и II от температуры для смеси G-3 + CCl_4 с суммарной концентрацией G-3, равной 2 (1), 3 (2), 7 (3) и 10 мас. % (4).

прямое смешение G-3 с CCl_4 не приводит к образованию однородной системы.

Все наблюдения за системой проводили в специально сконструированных кюветах, позволяющих измерять малые объемы фаз (порядка 10^{-2} см^3) и работать в диапазоне 0–90°C без испарения растворителя.

Поляризационно-микроскопические исследования системы осуществляли непосредственно в

кювете с помощью микроскопа МБИ-1 при увеличении в 96 и 240 раз в скрещенных поляризаторах. Использовать большую кратность увеличения не позволяла значительная толщина стенок кюветы. С помощью фотоприставки получены микрофотографии наблюдаемых структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма состояния системы G-3 + CCl_4 и ее особенности

Измерение отношения объемов фаз для систем с различной суммарной концентрацией G-3 показало, что в области концентраций дендримера от 1.7 до 36.5 мас. % и температур 0–90°C реализуется двухфазное равновесие, причем отношение объемов фаз не зависит от температуры при всех концентрациях дендримера от 1.7 до 36.5% (рис. 2). На рис. 3 приведена температурная зависимость отношения объемов фаз для четырех смесей с различной суммарной концентрацией G-3.

Таким образом, диаграмма состояния системы G-3 + CCl_4 в координатах температура–состав представляет собой вертикальную полосу (коридор) с границами $c_1 = 1.7$ и $c_{II} = 36.5$ мас. %, отвечающими составу фаз I и II соответственно (рис. 2), что типично для систем жесткоцепной ЖК-полимер + низкомолекулярная жидкость [9–15].

Одним из методов идентификации границ областей фазового разделения в системах мезогенный жесткоцепной полимер + низкомолекулярная жидкость является вискозиметрия [16–18]. На рис. 4 показана зависимость удельной приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c' = f(c')$ системы G-3 + CCl_4 в области концентраций дендримера 1–2 мас. %. Как видно, кривая имеет резкий излом (максимум) при $c = 1.4$ мас. %, что соответствует моменту начала выделения второй фазы [18, 19]. Концентрация $c = 1.4$ мас. % является границей потери устойчивости изотропной фазы. Это значение близко к составу изотропной фазы I в условиях двухфазного равновесия, определенному по сухому остатку ($c_1 = 1.7$ мас. %). Излом на кривой $\eta_{\text{уд}}/c' = f(c')$ характерен именно для систем ЖК-полимер + низкомолекулярная жидкость [18] и однозначно свидетельствует о ЖК-структуре фазы II.

Следует отметить, что при измерении вязкости растворов G-3 в толуоле и хлороформе в этом диапазоне концентраций аномального поведения вязкости не наблюдается [7]. Следовательно, в системах G-3 + толуол и G-3 + хлороформ не происходит фазового разделения, и при данной температуре и указанных концентрациях дендримера

толуол и хлороформ являются термодинамически хорошими растворителями.

Диаграмма состояния в виде коридора является типичной для систем жесткоцепной ЖК-полимер + низкомолекулярная жидкость, причем коридор является областью сосуществования изотропной (с низкой концентрацией полимера) и ЖК-(концентрированной) фаз [9–15]. Из теории [9–11] следует, что область двухфазного состояния в системах с палочкообразными и полугибкокепными макромолекулами ограничена узким интервалом концентраций полимера – отношение концентраций $c_{II}/c_I \leq 2$, где c_I – концентрация полимера в изотропной, c_{II} – в ЖК-фазе. Экспериментально полученные диаграммы состояния также содержат коридор с границами, подчиняющимися такому отношению [12–15].

Диаграмма состояния системы G-3 + CCl_4 обнаруживает ряд особенностей: значение c_{II}/c_I составляет 21.5(!), т.е. двухфазное состояние устойчиво в широкой области температур (0–90°C) и концентраций G-3; вертикальность границ области фазового разделения сохраняется во всем диапазоне температур, что означает термодинамическую эквивалентность всех конфигуративных точек внутри коридора.

Эти особенности, скорее всего, обусловлены устойчивостью надмолекулярной структуры концентрированной фазы II. По-видимому, сферические молекулы G-3 в концентрированной фазе II проникают друг в друга своими полярными концевыми группами, и возникает ЖК-структура, стабильная как при повышении, так и при понижении температуры на 60–70°C.

Система G-3 + CCl_4 имеет еще одно существенное отличие от систем с жесткоцепными ЖК-полимерами. Концентрированная фаза, существующая в коридоре двухфазного состояния, в классических системах является мезофазой и непременно обладает оптической анизотропией. В теоретически рассчитанных диаграммах состояния систем жесткоцепной ЖК-полимер + низкомолекулярная жидкость коридор существования двух фаз является следствием ЖК-упорядочения в концентрированной фазе [9, 10], и экспериментально полученные диаграммы состояния таких систем обязательно содержат коридор двухфазности, только значительно более узкий [12–15]. Исходя из формы диаграммы состояния системы G-3 + CCl_4 , т.е. в рамках традиционного фазового анализа, концентрированная фаза II представляет собой ЖК-фазу. В фазе II системы G-3 + CCl_4 с помощью поляризационного микроскопа анизотропных структур обнаружить не удалось, однако отсутствие оптичес-

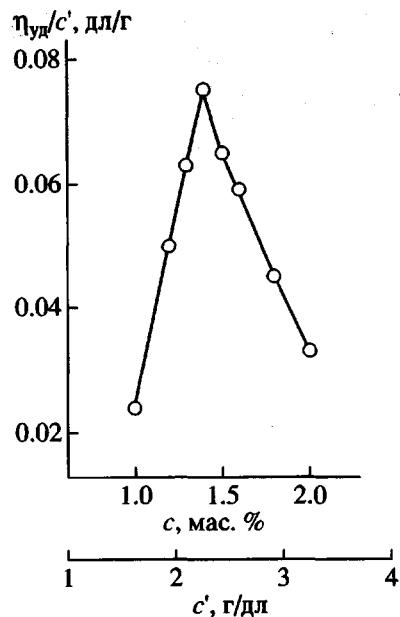


Рис. 4. Зависимость удельной приведенной вязкости системы G-3 + CCl_4 от концентрации.

кой анизотропии не отрицает наличия ЖК-упорядочения в фазе II. В пользу ЖК-состояния фазы II свидетельствует ее необыкновенная устойчивость.

Таким образом, термодинамический критерий ЖК-состояния оказывается более информативным, чем морфологический, что ранее наблюдалось в более простых системах (ПВС + вода) [20, § 6.2, 6.3].

Методом отношения объемов фаз исследовали фазовое состояние системы G-3 + CCl_4 и при более высоких концентрациях дендримера в области $36.5 < c < 55$ мас. %. Систему концентрировали путем испарения CCl_4 из фазы II с $c_{II} = 36.5$ мас. %. В этой области диаграммы состояния существуют фазы II и III (рис. 2). При суммарной концентрации G-3 44 мас. % в области 0–15°C в свежеприготовленной системе наблюдается выделение фазы III. Согласно поляризационно-оптическим наблюдениям, эта фаза является анизотропной и высококонцентрированной (рис. 5а), так как ее текстура близка к текстуре конденсированного G-3 в ЖК-состоянии [6].

Оптическая анизотропия ЖК-фазы III предполагает наличие анизометрических структурных элементов. Вероятно, молекулы G-3, сферические в разбавленных растворах, в ЖК-фазе III вследствие гибкости своих внутренних немезогенных блоков приобретают анизометрическую конформацию. Такую возможность подтвержда-

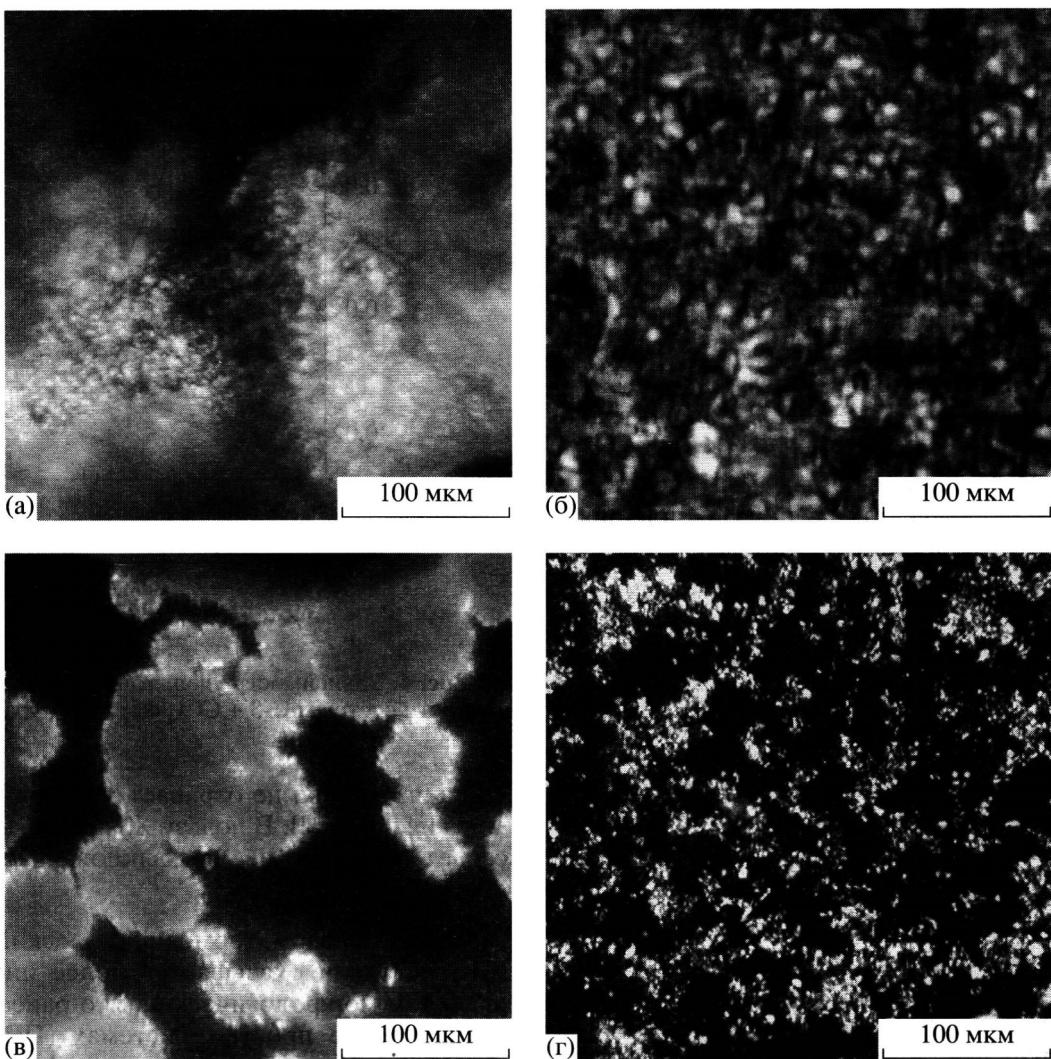


Рис. 5. Поляризационно-оптические микрофотографии: а – ЖК-фаза III в кювете толщиной 1.7 мм; б – сферолиты в системе G-3 + CCl₄ с суммарной концентрацией G-3 44 мас. % при 13°C; в – сферические частицы ЖК-фазы III в системе G-3 + CCl₄ с содержанием G-3 44 мас.%; г – частицы геля G-3 + CCl₄ (44 мас. %) при 40-кратном разбавлении его CCl₄. Во всех случаях увеличение 240.

ет сам факт образования анизотропных ламеллярных (смектических) мезофаз в конденсированном состоянии для этого и подобного ЖК-дендримеров [6].

Отношение объема фазы III к объему фазы II составляет 0.18 при 0°C и уменьшается с ростом температуры. Фаза III исчезает при $T > 15^{\circ}\text{C}$.

В системе с суммарной концентрацией G-3 55 мас. % анизотропная ЖК-фаза III существует в интервале температур 0–35°C. Отношение объемов фаз III и II при 15°C равно 0.27, при 25°C – 0.20. Переход из двухфазной системы в однофазную происходит при 35°C. Дальнейшее концентрирование системы G-3 + CCl₄ путем испарения растворителя оказалось невозможным вследст-

вие образования прочной гелевой структуры системы.

Используя полученный по двум данным точкам фрагмент левой границы двухфазной области (рис. 2), приближенно определили положение и форму соответствующего фрагмента правой границы. Для этого по температурной зависимости отношения объемов фаз системы с концентрацией дендримера 55 мас. % по “правилу рычага” получили точки правой границы двухфазной области. В этом случае отношение плотностей фаз II и III в небольшом температурном интервале можно принять постоянным. Тогда форма фрагмента правой границы двухфазной области будет определяться только температурной зависимостью отношения объемов фаз.

Кинетика фазового разделения в области существования фаз II и III

Процесс фазового разделения в системе G-3 + CCl₄ при концентрации дендримера более 36.5 мас. % кинетически затруднен вследствие высокой вязкости концентрированных смесей. В процессе наблюдения за системой под микроскопом установили механизм фазового разделения в системе с суммарной концентрацией G-3 44 мас. %.

Свежеприготовленная система разделяется на фазы II и III в области 0–15°C в течение 1 ч, причем понижение температуры ускоряет разделение.

Последовательная термообработка (нагревание–охлаждение) системы вызывает заметное увеличение ее вязкости (уменьшение подвижности мениска), и процесс выделения анизотропной фазы III замедляется. Вероятно, это связано с увеличением числа зародышей ЖК-фазы в результате термообработки и хранения системы, что характерно для систем с кристаллизующимися полимерами.

Многократное нагревание–охлаждение системы в процессе изучения фазового разделения уже через 10 дней приводит к тому, что ЖК-фаза III не выделяется в виде непрерывного слоя с единой границей раздела. ЖК-фаза образуется только в виде сферолитов диаметром 10–50 мкм с очень яркой интерференционной окраской, которые также растворяются при $T > 15^{\circ}\text{C}$. Сферолиты не имеют четкой границы раздела с фазой II, т.е. содержат значительное количество CCl₄, поэтому являются ЖК-раствором. К сожалению, сфотографировать такие крупные сферолиты не удалось, поскольку данная стадия фазового разделения – самая короткая.

С ростом числа циклов нагревание–охлаждение и увеличением времени хранения смеси число зародышей новой ЖК-фазы возрастает, число сферолитов увеличивается, а их размер уменьшается (максимальный диаметр составляет 20 мкм). Со временем сферолитов становится так много, что они заполняют весь объем системы (рис. 5б). Они также исчезают при $T > 15^{\circ}\text{C}$. Образование сферолитов в свою очередь свидетельствует об анизометричной форме молекул дендримера в концентрированных смесях с CCl₄.

Если после растворения сферолитов при 15°C систему не прогревать выше 20°C, а снова охладить до $T < 15^{\circ}\text{C}$, т. е. снова перевести в область двухфазного состояния, то ЖК-фаза выделяется в виде сферических частиц (рис. 5в). Сферические ЖК-частицы, в отличие от сферолитов, име-

ют четкую границу раздела с фазой II, и их текстура близка к текстуре конденсированного G-3; иными словами, концентрация G-3 в них выше, чем в сферолитах. Вероятно, сферические образования – частицы фазы III.

При хранении системы, содержащей сферолиты, в течение нескольких суток без прогревания ее выше 15°C также образуются сферические частицы фазы III. После образования частиц получить ЖК-фазу в виде сферолитов можно только путем нагревания системы при 90°C с последующим быстрым охлаждением.

Термообработка и хранение системы в течение 30 суток настолько повышает ее вязкость вследствие увеличения числа зародышей новой фазы, что система становится гелеобразной, причем гелеобразное состояние устойчиво во всей области исследуемых температур. По-видимому, в узлах гелевой решетки находятся зародыши ЖК-фазы, но поскольку добавление CCl₄ не приводит к разрушению гелевой структуры, возможно и частичное химическое сшивание молекул G-3 по CN-группам из-за многократных термообработок [21]. Частицы геля, разбавленного CCl₄ в 40 раз, показаны на рис. 5г.

Таким образом, механизм выделения анизотропной фазы III при наличии кинетических затруднений может быть представлен как процесс образование сферолитов → образование частиц фазы III. Сферолиты являются промежуточной стадией фазового разделения. Подобный механизм фазового разделения в системах жесткоцепной полимер + низкомолекулярная жидкость в области диаграммы состояния, лежащей правее коридора существования двух фаз, описан Папковым и сотр. в работах [14, 15].

Таким образом, нами экспериментально получена диаграмма состояния системы ЖК-дендример третьей генерации + CCl₄ в области температур 0–90°C и концентраций 1–55 мас. %. В области концентраций дендримера 1.7–36.5 мас. % существуют фазы I ($c_I = 1.7\%$) и II ($c_{II} = 36.5\text{ мас. \%}$), причем их состав не изменяется с температурой. В области концентраций дендримера 36.5–55 мас. % система разделяется на две фазы II и III, где фаза III является явно жидкокристаллической.

Предложен механизм выделения фазы III через образование сферолитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музрафов А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.

2. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
3. Lorenz K., Höltner D., Stühn B., Mühlaupt R., Frey H. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 5. P. 414.
4. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Василенко Н.Г., Музрафов А.М., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.
5. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Richardson R.M., Whitehouse I.J., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 332. P. 2553.
6. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Richardson R.M., Whitehouse I.J., Shibaev V.P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5549.
7. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Коссмель Э., Рюмцев Е.И., Шибаев В.П. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
8. Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Кабак А.И., Бойко Н.И., Пономаренко С.А., Лезов А.В., Рюмцев Е.И., Шибаев В.П. // Тез. докл. IV Рос. симп. "Жидкокристаллические полимеры". М., 1999. С. 103.
9. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. P. 73.
10. Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
11. Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 201; Khokhlov A.R. // Phys. Lett. A. 1978. V. 68. P. 135.
12. Khokhlov A.R., Semenov A.N. // J. Stat. Phys. 1985. V. 38. P. 161.
13. Иовлева М.М., Папков С.П., Милькова Л.П., Калмыкова В.Д., Волохина А.В., Кудрявцев Г.И. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 830.
14. Папков С.П., Иовлева М.М., Бандурян С.И., Иванова Н.А., Андреева И.Н., Калмыкова В.Д., Волохина А.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 658.
15. Папков С.П., Иовлева М.М., Смирнова В.Н., Волохина А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 677.
16. Hermans J. // J. Coll. Sci. 1962. V. 17. № 4. P. 638.
17. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
18. Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П., Королькова О.Н., Калмыкова В.Д., Волохина А.В., Семенов А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 169.
19. Кленин В.И., Панина Ю.В., Яроцкий В.И., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Тез. докл. IV Рос. симп. "Жидкокристаллические полимеры". М., 1999. С. 158.
20. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
21. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.

Phase Diagram of the Third-Generation Liquid Crystalline Dendrimer–Carbon Tetrachloride System

V. I. Klenin*, Yu. V. Panina*, V. I. Yarotskii*, S. A. Ponomarenko**,
N. I. Boiko**, and V. P. Shibaev**

*Saratov State University,
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410026 Russia

**Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The phase diagram of the third-generation liquid crystalline (LC) dendrimer–carbon tetrachloride system was obtained in the temperature–concentration coordinates over the temperature range 0–90°C and dendrimer concentration range 1–55 wt % by the phase volume ratio technique. Three regions were established on the diagram: the region of isotropic solution I at $c < 1.7$ wt % and two miscibility gaps, phases II and III coexisting in the interval $1.7 < c < 36.5$ wt % and phases II and III coexisting at $36.5 < c < 55$ wt %. Also the phase diagram of the system of interest resembles the known phase diagrams for LC polymer–low-molecular solvent systems, it exhibits substantially different features: a wide concentration region of coexistence of phases I and II, verticality of the boundaries of the region over the entire temperature range, and unusual supermolecular structure of phase II (no birefringent structures were detected in phase II by the technique of polarizing microscopy). It was found that the process of separation of anisotropic phase III is kinetically retarded and proceed via the step of formation of the spherulitic LC phase.