

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ¹

© 2001 г. А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, Ф. А. Авгонова

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 30.11.2000 г.
Принята в печать 09.01.2001 г.

Методом оптической интерферометрии исследовано диффузионное поведение системы ПДМС–циклический полиорганосилоксан в изотропном и анизотропном состоянии растворов и их компонентов. Рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии, определены их концентрационные и температурные зависимости. Обнаружены скачки коэффициентов диффузии ПДМС в мезофазе циклического полиорганосилоксана при переходе через температуру изотропизации. Определены кажущиеся энергии активации диффузии. Показано, что энергия активации диффузии ПДМС в мезоморфном состоянии циклического полиорганосилоксана (46 ± 2 кДж/моль) выше энергии активации диффузии в изотропном состоянии (23 ± 1 кДж/моль). Высказано предположение о возможности описания процессов диффузии в ЖК- и кристаллических полимерах с единых позиций.

Среди различных направлений в области физикохимии высокомолекулярных соединений весьма активно развиваются исследования по созданию и изучению ЖК-полимеров [1–6]. К настоящему времени получен и обобщен достаточно большой экспериментальный и теоретический материал, касающийся фазовых равновесий в этих системах, электрических, оптических, реологических свойств, разработаны методики структурного анализа ЖК-полимеров в изотропном, анизотропном и кристаллическом состоянии. В то же время практически не изученными остаются диффузионные свойства ЖК-полимеров. Известны лишь отдельные работы, касающиеся оценки кинетики сорбции и диффузии паров растворителей в гребнеобразных полимерах – поли-*n*-алкилметакрилатах [7–10], изучению зон взаимодиффузии в полиорганоффазенах различного состава [11, 12] и в системах, диффузионной средой в которых является ПТФЭ и его сополимеры, а диффузантом – мезогенный полимер и мономер [13, 14].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33465).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

Цель настоящей работы – проведение систематических исследований взаимодиффузии в системах ПДМС–циклические полиорганосилоксаны (ЦП). Как показано в работе [15], система характеризуется наличием различных типов фазовых равновесий в удобном с экспериментальной точки зрения диапазоне температур. Это позволяет исследовать трансляционную подвижность компонентов в различных фазовых состояниях растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали² ПДМС с $M_w = 6 \times 10^2$; $T_c = -130^\circ\text{C}$ и ЦП с $M_w = 5.1 \times 10^4$; $T_c = -90^\circ\text{C}$; $T_{пл} = 10^\circ\text{C}$; температура изотропизации $T_i = 90^\circ\text{C}$.

Исследовали диффузионные свойства структур двух типов. Первый тип был сформирован при сдвиге в процессе формирования оптического контакта ЦП со стеклами диффузионной ячейки. Он характеризовался образованием упорядоченных доменных структур, которые проявлялись в расщеплении интерференционных полос (рис. 1а). В работе [16] показано, что величина этого расщеп-

² Авторы выражают благодарность Г.Н. Макаровой и Ю.К. Годовскому, предоставившим образцы для исследования.

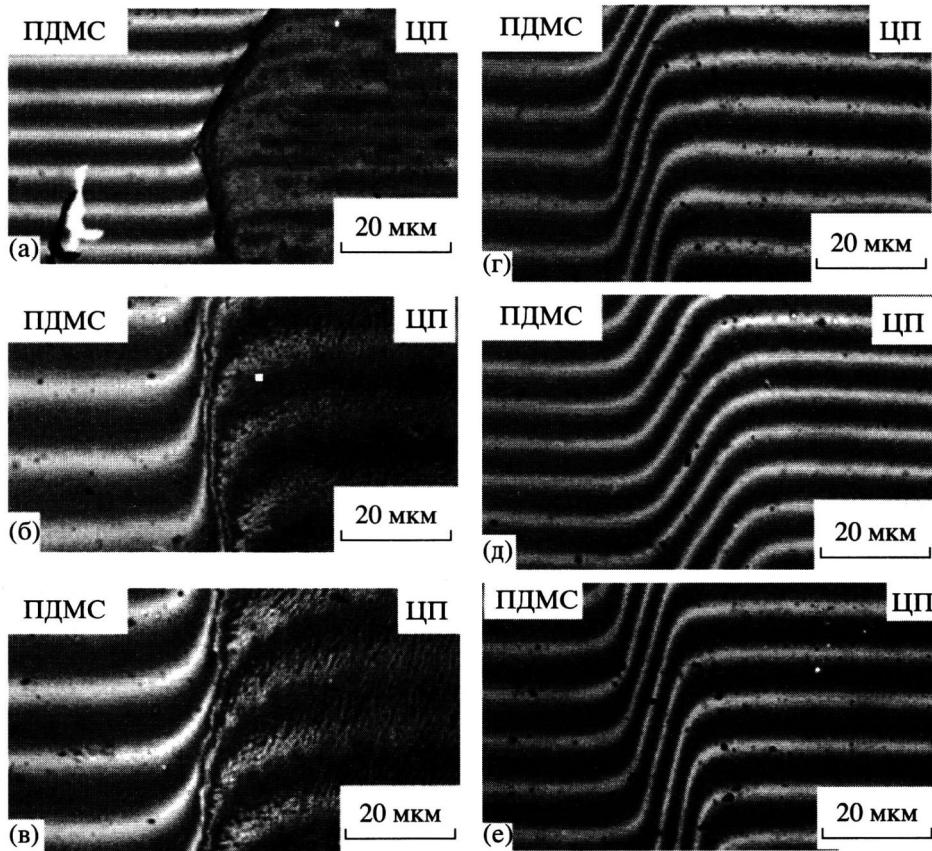


Рис. 1. Интерферограммы зоны взаимодиффузии в системе ЦП–ПДМС. Температура процесса 60 (а), 92 (б, в), 120 (г), 160 (д) и 180°C (е). Время 50 (а), 36 (б, д), 122 (в), 26 (г) и 16 мин (е).

ления пропорциональна степени ориентации цепей. Установлено, что структуры данного типа исчезают при приближении к температуре изотропизации и не восстанавливаются при охлаждении изотропного ЦП.

Структуры другого типа мезоморфной фазы ЦП – “хаотически расположенные домены ЖК” (рис. 1б, 1в) формировали путем охлаждения изотропного ЖК-компонента ниже температуры изотропизации. Такая структурная организация ЦП равновесна, поскольку воспроизводится в многочисленных циклах понижения–повышения температуры и перехода через температуру изотропизации.

Взаимодиффузию исследовали методом оптической интерферометрии на автоматическом диффузионном диффузиометре ОДА-2. Эксперименты, регистрацию и обработку интерферограмм зон взаимодиффузии, построение концентрационных профилей и расчеты коэффициентов взаимодиффузии проводили по стандартной методике [17, 18].

Поскольку использованная методика основана на регистрации изменения показателя преломле-

ния в системе, были проведены специальные измерения температурных зависимостей показателя преломления в заданном интервале температур. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что для изотропного ПДМС наблюдается линейная температурная зависимость n_D , тогда как для ЖК-компонента на зависимости наблюдается излом, соответствующий температуре изотропизации, значения которого совпадают с данными, полученными методом ДСК [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные интерферограммы зон взаимодиффузии в системах ЦП–ПДМС представлены на рис. 1. Видно, что выше температур изотропизации формируется традиционный концентрационный профиль (рис. 1г–1е), в пределах которого наблюдается плавное изменение показателя преломления и состава раствора при переходе от одного компонента к другому. Это свидетельствует о полной совместимости компонентов в области изотропного состояния ЖК-компонента.

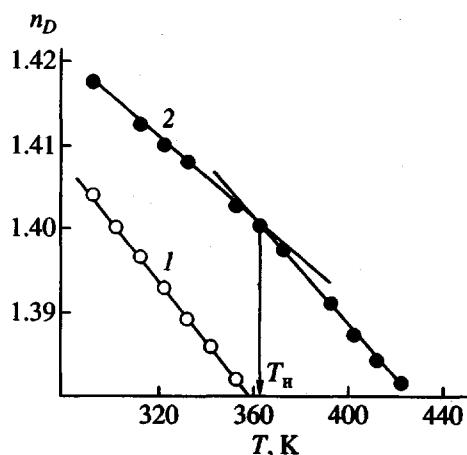


Рис. 2. Температурные зависимости показателя преломления ПДМС (1) и ЦП (2). Стрелкой отмечена температура изотропизации ЦП.

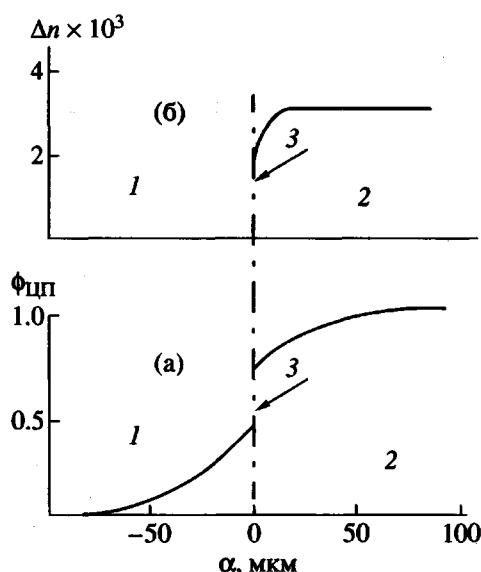


Рис. 3. Концентрационный профиль (а) и изменение величины ДЛП (б) в зоне взаимодиффузии системы ПДМС–ЦП. Температура 60°C, время 50 мин. 1 – фаза ПДМС, 2 – фаза ЦП, 3 – межфазная граница.

Ниже T_i зона сопряжения фаз представляет собой суперпозицию трех областей – межфазной границы и двух диффузионных зон. Одна из них соответствует растворению ЖК-полимера в ПДМС, другая – ПДМС в мезоморфной фазе. Анализ распределения концентраций и структурно-морфологических характеристик в зоне сопряжения фаз показал, что в изотермических условиях ниже температуры изотропизации диффузия ПДМС происходит практически в мало меняющуюся мезоморфную фазу ЦП. Об этом, в частности, сви-

детельствует то, что величина расщепления интерференционных полос в зоне растворов ПДМС в ЦП остается постоянной, несколько уменьшаясь вблизи межфазной границы (рис. 3).

При охлаждении переходной зоны, сформировавшейся выше T_i (в изотропном состоянии), ниже T_i в полном соответствии с диаграммой фазового состояния [16, 20] происходит фазовый распад, зарождающийся в области чистого термотропного жидкого кристалла и затем постепенно распространяющийся внутри концентрационного профиля (рис. 4). При длительном наблюдении в изотермических условиях (более 10^4 с) формируется выраженная фазовая граница, которая наблюдается в режиме подъема температуры.

Как и для других двухфазных систем, на межфазной границе возникает скачок концентраций, соответствующий изменению составов существующих фаз между насыщенным изотропным раствором ЦП в ПДМС и насыщенным анизотропным раствором ПДМС в ЦП. С повышением температуры составы существующих фаз сближаются. При понижении температуры независимо от исходного состояния системы всегда происходит формирование межфазной границы и равновесного скачка концентраций. Совпадение всех значений граничных концентраций в режимах повышения и понижения температуры позволяет говорить о термодинамической равновесности определенных составов существующих фаз.

Анализ временных зависимостей изотермических профилей распределения концентраций показал, что движение изоконцентрационных плоскостей в зонах изотропного и анизотропного состояния растворов ПДМС в ЦП подчиняется линейному закону в координатах $x - t^{1/2}$ (рис. 5), что свидетельствует о диффузионном механизме смешения компонентов, как при растворении ЦП в ПДМС, так и при растворении ПДМС в ЦП.

Методом Матано–Больцмана рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии, концентрационные и температурные зависимости которых приведены на рис. 6, 7. Можно видеть, что выше T_i (рис. 6, область III) концентрационные зависимости коэффициентов диффузии имеют гладкий вид со слабо выраженным максимумом, расположенным в средней области составов. Аналогичный вид зависимости наблюдается в любых двухкомпонентных системах вдали от критической температуры смешения и выше температур фазовых переходов [7].

Ниже T_i в средней области концентраций в полном соответствии с диаграммой фазового со-

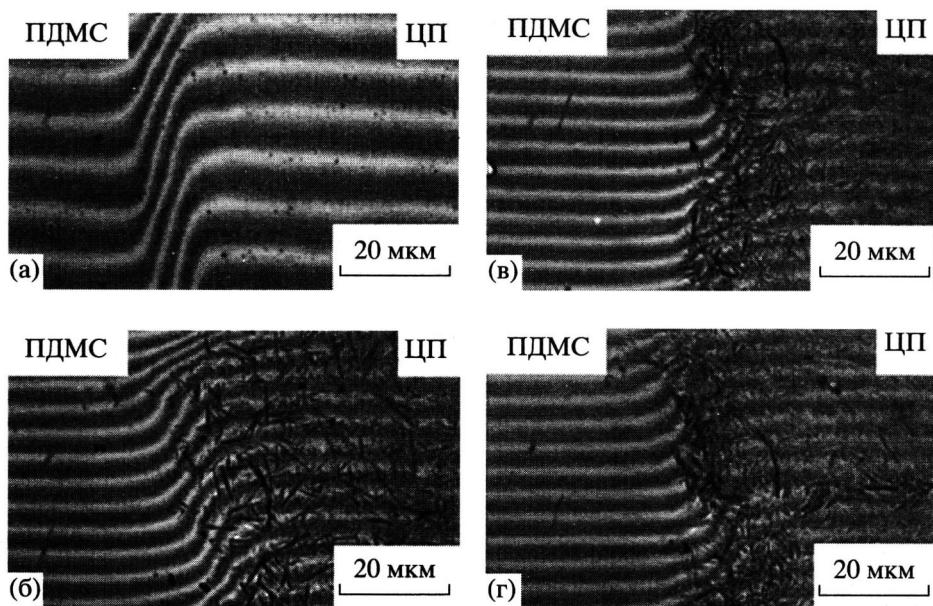


Рис. 4. Интерферограммы зон взаимодиффузии системы ПДМС–ЦП, сформировавшихся при ступенчатом охлаждении от 120 (а) до 68 (б), 50 (в) и 38°C (г).

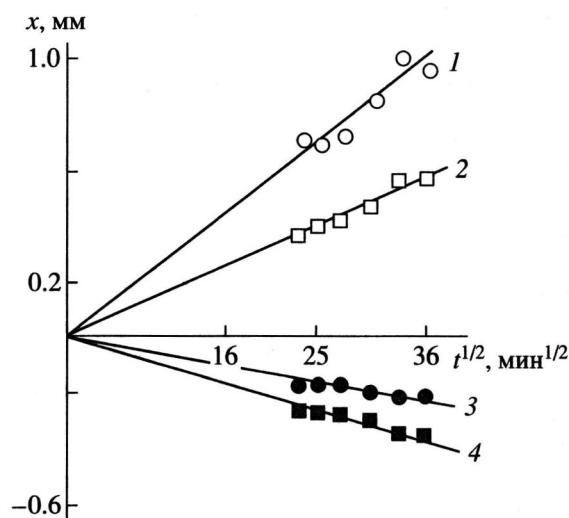


Рис. 5. Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей в диффузионной зоне ПДМС–ЦП ниже температуры изотропизации (60°C). 1, 2 – в мезофазе ЦП; 3, 4 – в фазе ПДМС. Концентрация: 0.9 (1), 0.7 (2), 0.3 (3), 0.1 об. доли ПДМС (4).

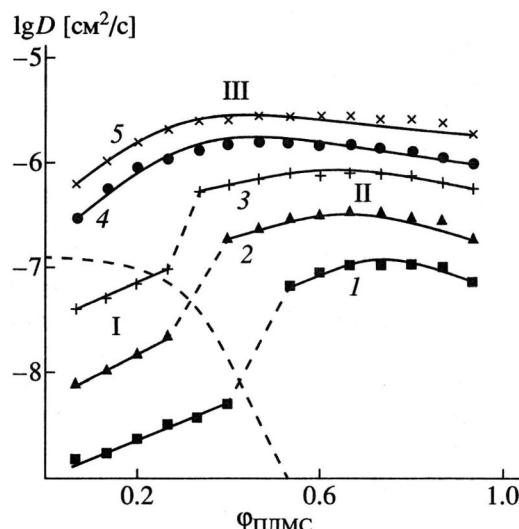


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии в системе ПДМС–ЦП 20 (1), 50 (2), 80 (3), 95 (4), 130°C (5). I – область анизотропного состояния (ограничена штриховой линией), II, III – области изотропного состояния растворов ниже и выше температуры изотропизации.

стояния наблюдается разрыв концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии. Левая часть этих зависимостей (рис. 6, область I) характеризует трансляционную подвижность макромолекул ПДМС в матрице мезоморфного ЦП, правая (рис. 6, область II) – трансляционную подвиж-

ность макромолекул ЦП в матрице аморфного ПДМС. Скачок коэффициентов диффузии при переходе от одной кривой к другой связан с наличием в матрице непроницаемых частиц мезоморфной фазы. С повышением температуры величина скачка несколько уменьшается. Это мо-

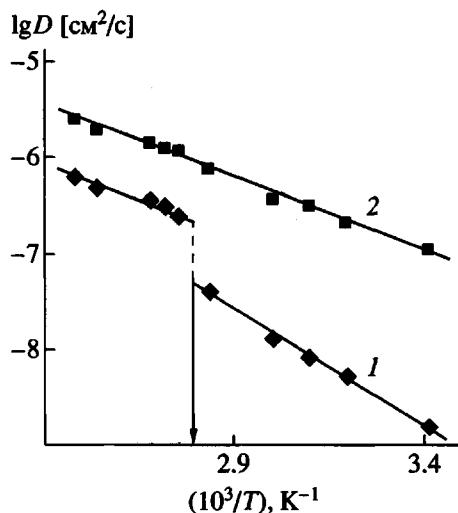


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента диффузии в системе ПДМС–ЦП при концентрациях ЦП 0.9 (1) и 0.1 об. доли (2). Стрелкой обозначена температура изотропизации ЦП.

жет быть связано как с температурной зависимостью коэффициентов диффузии, так и с частичным разупорядочением мезофазы. Нами не обнаружено принципиальных различий в коэффициентах диффузии ПДМС в ЦП для исследованных структур обоих типов.

Для крайних значений коэффициентов диффузии, характеризующих трансляционную подвижность ПДМС в матрице ЦП (рис. 7, кривая 1), и наоборот (кривая 2) наиболее ярко проявляется вклад мезоморфной фазы в массообменные процессы. Можно видеть, что для изотропного раствора во всем исследованном диапазоне температур наблюдается линейная зависимость в координатах уравнения Аррениуса, т.е. диффузионная подвижность компонентов описывается постоянным значением кажущейся энергии активации. Для мезоморфного полимера имеет место скачок коэффициента диффузии, положение которого соответствует температуре плавления мезофазы.

Кажущаяся энергия активации диффузии ПДМС в мезоморфном состоянии ЦП (46 ± 2 кДж/моль) выше кажущейся энергии активации диффузии в изотропном состоянии ЦП (23 ± 1 кДж/моль). Такое соотношение между энергиями активации диффузии в мезоморфном и изотропном состоянии сохраняется как для упорядоченных, так и для неупорядоченных доменных структур. Заметим, что аналогичные изменения энергии активации наблюдаются и в кристаллических полимерах при сравнении температурных зависимостей коэффициентов диффузии низкомо-

лекулярных веществ ниже и выше их температуры плавления [7]. Интересно отметить, что энергия активации диффузии макромолекул ЦП в ПДМС близка к энергии активации диффузии ПДМС в ЦП в изотропном растворе и составляет $\sim 20 \pm 1$ кДж/моль. Полученные данные позволяют предполагать, что в ЖК-состоянии диффузионной среды домены мезоморфной фазы непроницаемы для молекул олигомерного диффузанта, а конформационная напряженность проходных цепей оказывает на элементарный акт диффузии такое же воздействие, как и в частично кристаллических полимерах, т.е. увеличивая энергию активации диффузии.

Более детальная информация о диффузионном поведении ЖК-матриц может быть получена при изучении трансляционной подвижности молекул разных ММ.

Выполненные исследования показывают возможности применения при описании процессов диффузии единого с кристаллическими полимерами термокинетического подхода. Специфика ЖК-состояния отражается только в численных значениях соответствующих констант.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
- Годовский Ю.К., Папков В.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С 124.
- Цукрук В.В., Шилов В.В. Структура полимерных жидких кристаллов. Киев: Наукова думка, 1990.
- Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
- Пучков Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1983.
- Николаев Н.И. Диффузия в мембранах М.: Химия, 1980.
- Сефтон М., Чанг К. // Новейшие методы исследования структуры полимеров / Под ред. Кениг Дж. М.: Мир, 1982. С. 246.
- Виноградова С.В., Тур Д.Р., Васнев В.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 573.
- Авдеев Н.Н., Новикова Д.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998 Т. 40. № 11. С. 1757.
- Степаненко В.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1999.

14. Чалых А.Е., Василец В.Н., Степаненко В.Ю., Юранова Т.И., Алиев А.Д., Зубарев Е.Р., Тальровзе Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1349.
15. Волегова И.А., Конюхова Е.В., Годовский Ю.К., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Авгонова Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 480.
16. Авгонова Ф.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 2000.
17. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов Вс.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. М., 1996.
18. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость. Методы исследования. М.: Химия, 1979.
19. Волегова И.А., Конюхова Е.В., Годовский Ю.К., Berghmans H. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1492.
20. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Авгонова Ф.А. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. М.: ИФХ РАН, 2000. С. 74.

Diffusion in Equilibrium Liquid Crystalline Systems

A. E. Chalykh, V. K. Gerasimov, and F. A. Avgonova

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract—The diffusion in the polydimethylsiloxane (PDMS)—cyclolinear polyorganosiloxane (CPOS) system in the isotropic and anisotropic states of solutions and their components was studied by optical interferometry. The mutual diffusion coefficients and their concentration and temperature dependence were determined. A discontinuity in the temperature dependence of the coefficient of diffusion of PDMS in the mesophase of CPOS was observed at the temperature of isotropization. The activation energy of the coefficient of diffusion of PDMS in mesomorphic CPOS (46 ± 2 kJ/mol) was found to be higher than in isotropic CPOS (23 ± 1 kJ/mol). It was suggested that diffusion in LCs and crystalline polymers can be described within the framework of a single approach.