

УДК 541.64:547.458.82

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ И ЕЕ *n*-АЛИФАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

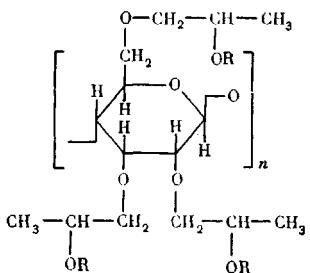
Шибаев В. П., Екаева И. В.

Изучены условия формирования ЖК-фазы в водных растворах и расплавах оксипропилцеллюзы (ОПЦ). Получен ряд *n*-алифатических производных ОПЦ путем синтеза ее сложных эфиров. Оптическими исследованиями доказано, что первые члены гомологического ряда формируют термотропную ЖК-фазу холестерического типа. Исследована зависимость шага холестерической спирали от числа атомов углерода в алифатическом заместителе, от молекулярной массы полимеров и температуры. Методом рентгенографии проведены структурные исследования ОПЦ и ее производных.

Среди ЖК полимеров, интенсивно изучаемых в последние годы [1], особое место принадлежит производным целлюлозы. Обнаружение ЖК-состояния вначале для растворов [2], а затем и для расплавов [3–5] ряда простых и сложных эфиров целлюлозы резко стимулировало проведение исследований, направленных как на поиск и синтез разнообразных производных целлюлозы, способных существовать в ЖК-состоянии, так и на установление закономерностей формирования мезофазы [6]. Это объясняется прежде всего уже достигнутыми успехами в области создания высокопрочных полимерных материалов, получаемых путем формования волокон и пленок из ЖК-фазы. С другой стороны, хорошо известно, что целлюлоза — один из наиболее широко распространенных и сравнительно дешевых природных полимеров, а ряд ее производных (таких как, например, триацетат, ацетобутират и другие эфиры) производится в промышленном масштабе. Это означает, что ЖК-системы на основе целлюлозы более доступны, чем такие ЖК-соединения, как гребнеобразные и линейные полимеры, содержащие мезогенные группы, многоступенчатый синтез которых пока еще представляет значительные трудности [1].

Из числа производных целлюлозы особый интерес представляет оксипропилцеллюлоза (ОПЦ), которая образует холестерический тип мезофазы как в расплаве (термотропные жидкие кристаллы), так и в растворах некоторых органических растворителей, а также в воде (лиотропные жидкие кристаллы) [2, 4]. Значительный интерес, проявляемый к ЖК-полимерам холестерического типа [7], обусловлен их уникальными оптическими свойствами, а именно способностью селективно отражать циркулярно поляризованный свет определенного диапазона длин волн. В этом смысле ОПЦ, выпускаемая в промышленном масштабе, могла бы послужить основой для получения достаточно дешевых и удобных в эксплуатации полимерных холестерических пленок с целью их использования, например, в качестве оптических элементов, таких как отражатели, цветные светофильтры, а также в качестве термоиндикаторов. Однако поскольку ОПЦ растворима в воде и вследствие этого обладает высокой гигроскопичностью, пленки на ее основе не обладают стабильными оптическими характеристиками, что затрудняет их использование для указанных выше целей. Отсюда возникает задача повышения влагостойкости (гидрофобности) ОПЦ при сохранении ее способности образовывать холестерический тип мезофазы.

Цель настоящей работы заключалась в проведении химической модификации ОПЦ алифатическими группами путем синтеза ее сложных эфиров (от ацетата до каприната) и сравнительном исследовании структурно-оптических свойств полученных соединений и ОПЦ, а также изучении их способности к формированию мезофазы. Схематическое изображение замещенного мономерного звена ОПЦ показано ниже.



где $\text{R} = -\text{H}$ (ОПЦ), $-\text{COCH}_3$ (ацетат), $-\text{COC}_2\text{H}_5$ (пропионат), $-\text{COC}_3\text{H}_7$ (бутират), $-\text{COC}_4\text{H}_9$ (валерат), $-\text{COC}_9\text{H}_{19}$ (капринат).

Реализованный в работе «синтетический подход», заключающийся в последовательном «наращивании» длины боковых ответвлений, позволяет получать макромолекулы с последовательно варьируемым строением мономерных звеньев, изучение ЖК-упорядочения которых создает хорошие предпосылки для понимания процессов формирования ЖК-фазы в полимерах на основе целлюлозы.

Использовали образцы ОПЦ производства фирмы «Hercules» с $M_w = 6 \cdot 10^4$ (ОПЦ-1); $1.3 \cdot 10^5$ (ОПЦ-2); $1 \cdot 10^6$ (ОПЦ-3) и производства ВНИИСС (Владимир)¹ с $M_w = 1.05 \cdot 10^5$ (ОПЦ-4), для которых на одно мономерное звено приходится 3,3–3,4 оксициропильных групп. Кроме того, исследовали образец ОПЦ с $[\eta] = 0.95$ дL/g (в воде), в котором на одно мономерное звено приходится 4,4 оксициропильных групп (ОПЦ-5). Растворы полимеров готовили добавлением воды к точной навеске ОПЦ.

Синтез алифатических производных ОПЦ проводили по методике [3]. К раствору ОПЦ в ацетоне (5–10 вес.%) при интенсивном перемешивании добавляли двух-трехкратный избыток хлорангидрида соответствующей кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре или с небольшим подогревом (до 50–60°) в течение 5–7 дней. Продукт реакции выделяли высаживанием в большое количество воды и переосаждали из ацетона в воду. Капринат ОПЦ дополнительно отмывали от непреагировавшей кислоты небольшими количествами этилового спирта. Полученный перламутровый или бесцветный полимер в виде вязкой массы сушили в вакуумном шкафу до постоянного веса. Выход реакции составлял 60–80% в расчете на исходную ОПЦ.

Полученные сложные эфиры ОПЦ фракционировали дробным осаждением из 5%-ного раствора полимера в бензоле гептаном. Для фракций полимеров определяли характеристическую вязкость, которую измеряли на вискозиметре Уббелоде в растворах полимеров в толуоле при 25° (таблица). Степень замещения гидроксильных групп ОПЦ контролировали по ИК-спектрам, снятым с пленок полимеров на спектрофотометре UR-20. Количество прореагировавших гидроксильных групп в исходной ОПЦ рассчитывали по изменению соотношения интенсивностей полос поглощения OH-групп (3460 – 3480 см $^{-1}$) и CH-групп (2880 – 2890 см $^{-1}$). В чистой ОПЦ это соотношение равно единице, а в алифатических производных уменьшается пропорционально количеству гидроксильных групп. Определенная таким образом степень замещения составила 2,1–2,4 сложноэфирных групп на ангидроглюкозное звено.

Оптические исследования проводили на поляризационном микроскопе МИН-8, оборудованном нагревательным столиком. Спектры селективного отражения види-

Характеристики фракций сложных эфиров ОПЦ

Производное	$[\eta]$ (толуол), дЛ/г	$T_{\text{пр}}$	Производное	$[\eta]$ (толуол), дЛ/г	$T_{\text{пр}}$
Ацетат	1,34	174–180	Пропионат	0,59	167–174
	0,68	173–179		0,52	155–163
	0,23	161–173		0,49	154–162
			Бутират	0,48	155–164

¹ Выражаем искреннюю благодарность И. М. Ротенбергу за предоставление образцов ОПЦ.

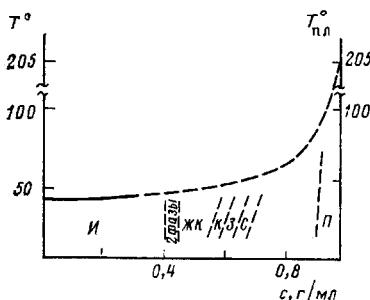


Рис. 1

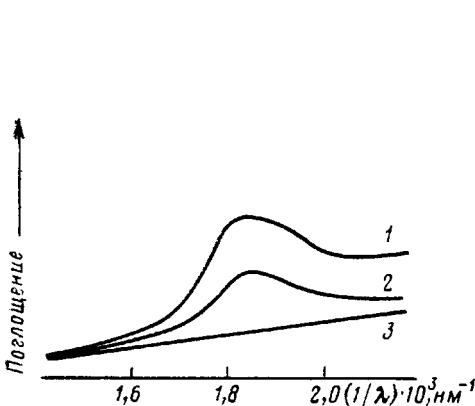


Рис. 2

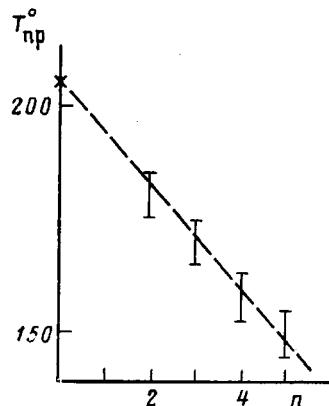


Рис. 3

Рис. 1. Диаграмма состояния системы ОПЦ – вода: И – изотропный раствор; ЖК – жидкокристаллический раствор; П – прозрачная пленка; цвет растворов: К – красный, З – зеленый, С – синий

Рис. 2. Спектры поглощения водного раствора ОПЦ-1 (61 вес.%) в неполяризованном свете (1) и с использованием правовращающего (2) и левовращающего (3) полипириодов (кривые 2 и 3 смещены по оси поглощения). $\lambda_{\text{макс}} = 553$ (1) и 551 нм (2); толщина образца ~ 40 мкм; $T = 25^\circ$

Рис. 3. Зависимость $T_{\text{пр}}$ алифатических производных ОПЦ от числа n атомов углерода в алифатическом заместителе

мого света снимали на спектрофотометре «Specord», снабженном термостатируемой ячейкой. Образцы готовили в виде тонких пленок, помещенных между стеклами; некоторые из них подвергали отжигу.

Исследование структуры полимеров проводили рентгенографическим методом с использованием $\text{Cu}K_\alpha$ -излучения. Рентгенограммы снимали на аппарате УРС-55 на плоскую пленку. Исследовали как неориентированные образцы полимеров, так и волокна. Ориентированные волокна готовили путем вытягивания тонких нитей из ЖК-расплава.

Оксипропилцеллюлоза. Одним из первых производных целлюлозы, для которых наблюдали формирование холестерической ЖК-фазы была оксипропилцеллюлоза, изученная в работах Вербового и Грэя [2], показавших, что при концентрациях полимера 60–75% образуются ЖК-растворы, селективно отражающие свет видимого диапазона.

В последующих исследованиях [4] было обнаружено, что ОПЦ способна также к образованию термотропной холестерической мезофазы, существующей в интервале температур 160–205°.

Данные, полученные в настоящей работе, показывают, что формирование ЖК-фазы для водных растворов ОПЦ-1, ОПЦ-2, ОПЦ-4 начинается с концентрации ~ 40 вес.%, выше которой растворы обладают двупреломлением. Характерный признак системы ОПЦ – вода – существуете нижней критической температуры растворения, равной 40°. Это обстоятельство сильно затрудняет точную оценку температур переходов растворов ОПЦ в ЖК-состояние, поскольку при нагревании растворов об-

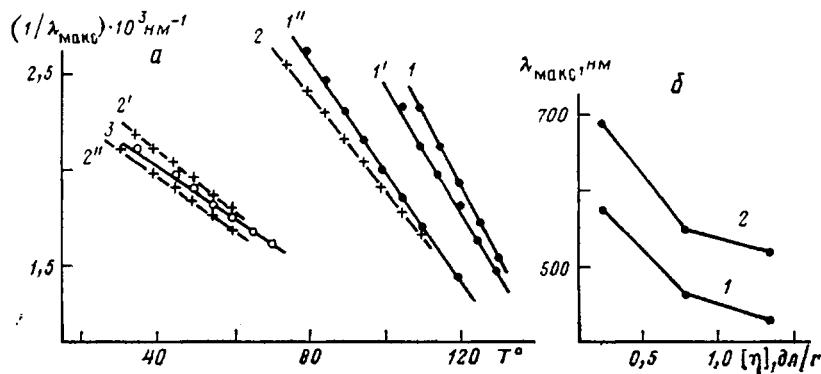


Рис. 4. Температурная зависимость $1/\lambda_{\max}$ для фракций сложных эфиров ОПЦ (а) и зависимость λ_{\max} от характеристической вязкости $[\eta]$ для ацетата ОПЦ (б). а: ацетат ОПЦ, фракции с $[\eta]=1,34$ (1); $0,68$ (1') и $0,23$ дл/г (1''); пропионат ОПЦ, фракции с $[\eta]=0,59$ (2); $0,52$ (2') и $0,49$ дл/г (2''); бутират ОПЦ с $[\eta]=0,48$ дл/г (3); б: $T=110$ (1) и 120° (2)

разуется вязкая, сильно рассеивающая свет система, которая переходит в раствор при охлаждении в течение длительного времени (10–15 мин). По-видимому, поэтому в работах [2, 9] фазовые диаграммы системы ОПЦ – вода даются в несколько обобщенном виде без точного указания границ переходов. Близкая к приведенным в данных работах фазовая диаграмма была получена нами на примере ОПЦ-1, ОПЦ-2, ОПЦ-4 (рис. 1). Повышение молекулярной массы до $1 \cdot 10^6$ (ОПЦ-3) в еще большей степени затрудняет построение фазовой диаграммы, поскольку уже при концентрации полимера 40–45 вес. % образуется гель.

Особенностью холестерической ЖК-мезофазы водных растворов ОПЦ является селективное отражение видимого света (рис. 1). Как видно из рисунка, при увеличении концентрации ОПЦ от 55 до 75% цвет ЖК-растворов изменяется от красного к синему. Однако в отличие от низкомолекулярных холестериков, характеризующихся узким пиком селективного отражения, спектры селективного отражения света водными растворами ОПЦ весьма широки (рис. 2, кривая 1). Это может быть связано как с шириной ММР, так и с композиционной неоднородностью исходного продукта. С использованием левого и правого циркулярно-поляризованных фильтров при получении спектров отражения было определено направление закрученности холестерической спирали в ЖК-растворах ОПЦ. Данные рис. 2 свидетельствуют о реализации левовращающей холестерической спирали.

Исследование влияния степени замещения на способность ОПЦ к формированию термотропной ЖК-фазы показало, что при степени замещения γ , равной 440 (ОПЦ-5), образуется холестерическая мезофаза с интенсивным селективным отражением видимого света. Образец представляет собой при комнатной температуре каучукоподобный материал, отражающий все цвета видимого диапазона света. Таким образом, увеличение значения γ приводит к понижению температуры плавления холестерической мезофазы от 205° для ОПЦ-1 – ОПЦ-4 до 150° (для ОПЦ-5), понижается и значение теплоты плавления ΔH от 1,47 (ОПЦ-4) до 1,18 Дж/г (ОПЦ-5). Такое снижение $T_{\text{пл}}$ можно объяснить пластифицирующим действием более длинных оксиэтильных заместителей, что сказывается также и на оптических свойствах термотропной ЖК-фазы. В отличие от образцов ОПЦ-1 – ОПЦ-4, для которых мы не наблюдали селективного отражения в видимом диапазоне при обычных (комнатных) температурах, образец ОПЦ-5 уже при комнатной температуре окрашен. Повышение температуры от комнатной до 60° изменяет его окраску от зеленой до красной, а при дальнейшем нагревании образец обеспечивается, что скорее всего свидетельствует о сдвиге полосы селективного отражения в ИК-области.

«Раскрутка» спирали, наблюдаемая при переходе от образцов с $\gamma = 340$ –440, а также при повышении температуры, вероятно, связана с уве-



Рис. 5

Рис. 5. Рентгенограммы ориентированных волокон ОПЦ (а) и ацетата ОПЦ (б). Стрелкой показано направление ориентации

Рис. 6. Зависимость межплоскостного расстояния d_3 от числа n атомов углерода в производных ОПЦ: 1 – эксперимент; 2 – рассчитано для однослоевой упаковки боковых алифатических групп при толщине основной окси-пропильной цепочки 13,6 Å

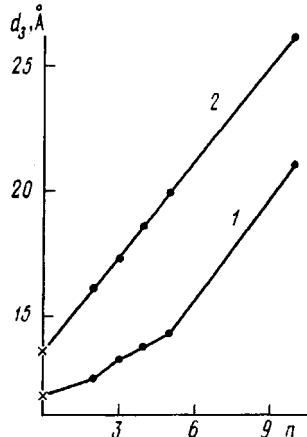


Рис. 6

личивающимся стерическим воздействием окси-пропильного заместителя, размер которого оказывает дестабилизирующее действие на надмолекулярную спираль, что и способствует ее раскрутке. Такое поведение образца ОПЦ-5 представляет несомненный интерес с точки зрения возможности его использования в качестве термоиндикатора. Однако высокая гигроскопичность ОПЦ и чувствительность шага холестерической спирали к содержанию влаги приводит к нестабильности оптических свойств. В результате этого использование таких систем затруднено. С целью увеличения гидрофобности ОПЦ и повышения ее устойчивости к воздействию воды в работе был осуществлен синтез сложных α -алифатических эфиров ОПЦ, свойства которых рассмотрены ниже.

Сложные эфиры ОПЦ. Поскольку сложные эфиры ОПЦ, за исключением ацетата [10], подробно не описаны, прежде всего необходимо было убедиться в том, сохраняется ли способность к формированию холестерической мезофазы у сложных эфиров ОПЦ. Кроме того, представляло интерес оценить влияние длины алифатического заместителя на структуру ОПЦ и выявить оптимальную длину α -алифатического радикала, при котором образцы замещенных производных ОПЦ, сохраняя холестерическую мезофазу, обладали бы высокой термо-цветочувствительностью.

Оптические исследования показали, что сложные эфиры ОПЦ от ацетата до валерата характеризуются спонтанным двулучепреломлением, которое сохраняется до температуры прояснения, соответствующей переходу анизотропного расплава в изотропное состояние. Полимеры низших гомологов (ацетат, пропионат) представляют собой каучукоподобные соединения, в то время как бутират, валерат и капринат скорее напоминают

вязкие, слабо опалесцирующие жидкости; высший из перечисленных гомологов (капринат) наиболее прозрачен.

Закономерным образом изменяется температура прояснения $T_{\text{пр}}$ в исследованном ряду полимеров (рис. 3). Плавление этих образцов происходит в некотором достаточно широком интервале температур (15–20°).

Холестерический тип образующейся мезофазы для ацетата, пропионата и бутиратов ОПЦ подтверждается наличием селективного отражения видимого света. У валерата ОПЦ, по-видимому, область селективного отражения видимого света смешена в сторону более низких температур, и при комнатной температуре он характеризуется перламутровой окраской, что соответствует селективному отражению света разных длии волн.

Рассмотрим характер температурной зависимости шага спирали для некоторых производных ОПЦ. Как видно из рис. 4, а, для всех производных ОПЦ длина волны максимума селективного отражения, а значит, и шаг холестерической спирали растут с увеличением температуры. Подобный характер температурной зависимости наблюдали также и для ряда производных сополипептидов, γ -н-алкилглутаматов, образующих холестерическую мезофазу [11]. Из рисунка также следует, что удлинение бокового заместителя в исследованном ряду производных ОПЦ приводит к менее резкой температурной зависимости шага спирали.

Кроме того, из рис. 4, б видно, что с увеличением ММ длина волны максимума селективного отражения $\lambda_{\text{макс}}$ сдвигается в коротковолновую область, причем этот сдвиг может быть весьма значительным. Так, например, сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ для ацетата ОПЦ для двух исследованных температур составляет 150–160 нм.

Изучение структуры ОПЦ и ее сложных эфиров выявило следующие особенности. Для неориентированных образцов ОПЦ, как и в работах [2, 4], мы наблюдали появление в больших углах рассеяния рентгеновских лучей двух рефлексов: $d_1=4,4$ и $d_2=5,1 \text{ \AA}$. На рентгенограммах ориентированных образцов (рис. 5, а) первый из рефлексов расщепляется на шесть размытых рефлексов, располагающихся равномерно по окружности, в то время как рефлекс d_2 в виде узкого штриха располагается на меридиане. Кроме того, в малых углах рассеяния имеется рефлекс $d_3=11,8 \text{ \AA}$. В соответствии с представлениями, развиваемыми Самуэлсоном [12], а также Грэем [2], мы полагаем, что макромолекулы ОПЦ, имеющие спиральную конформацию типа З₁ (три ангидроглюкозных звена на виток), располагаются параллельно друг другу подобно упорядочению, реализуемому в нематической мезофазе. По нашим экспериментальным данным (рефлекс $d_3=11,8 \text{ \AA}$), среднее расстояние между осями спиралей будет равно 13,6 \AA , что по существу соответствует толщине спиральной макромолекулы ОПЦ.

Введение боковых алифатических заместителей не изменяет числа и характера расположения рефлексов в больших углах рассеяния и приводит только к изменению положения малоуглового рефлекса. Это означает, что спиральная структура основной цепи макромолекулы ОПЦ сохраняется практически неизменной, а увеличение расстояния d_3 с ростом числа углеродных атомов в боковом заместителе свидетельствует об увеличении расстояния между макромолекулами. Определенные сведения о характере упаковки боковых ответвлений в мезофазе можно получить, если проанализировать зависимость рефлексов d_3 от числа углеродных атомов в боковых заместителях. На рис. 6 наряду с указанной зависимостью отложены рассчитанные значения длины бокового ответвления алифатических производных ОПЦ при условии их расположения по типу однослоиной упаковки. Сопоставление рассчитанной и экспериментальной кривых показывает, что экспериментальные значения для низших гомологов лежат ниже теоретической кривой, а инкремент приращения d_3 при увеличении боковой цепи на одну CH_2 -группу оказывается меньше рассчитанного. Это дает основания говорить о том, что боковые группы располагаются, по-видимому, под некоторым наклоном по отношению к оси цепи вплоть до длины бокового заместителя в пять углеродных атомов (валерат ОПЦ). Однако дальнейшее «наращивание» боковых групп резко

меняет характер зависимости d_3 от n , что дает основания предполагать уменьшение наклона боковых групп по отношению к оси макромолекулы, которые, как видно из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 6, располагаются нормально по отношению к оси макромолекулярного хребта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Advances Polymer Sci. Liquid Crystal Polymers. 1984. V. 59, 60/61.
2. Werbowyj R. S., Gray D. G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1976. V. 34. № 4. P. 97; Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
3. Tseng S.-L., Valente A., Gray D. G. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 715.
4. Shimamura K., White J. L., Fellers J. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2165.
5. Aharoni S. M. // Polymer Sci. Polymer Letters. 1981. V. 19. P. 495.
6. Gilbert R. D., Patton P. A. // Prog. Polymer Sci. 1983. V. 9. № 2/3. P. 115.
7. Кулличихин В. Г., Голова Л. К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
8. Tseng S.-L., Laivins G. V., Gray D. G. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1262.
9. Conio G., Bianchi E., Cifferi A., Tealdi A., Aden M. A. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1264.
10. Laivins G. V., Gray D. G. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1435.
11. Uematsu I., Uematsu Y. // Advances Polymer Sci. Liquid Crystal Polymers. 1984. V. 59. P. 37.
12. Samuels R. J. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 7. P. 1197.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:
15.VII.1986:

LIQUID CRYSTALLINE STATE OF OXYPROPYLCELLULOSE AND ITS *n*-ALIPHATIC DERIVATIVES

Shibaev V. P., Yekaeva I. V.

Summary

Conditions of formation of LC phase in aqueous solutions and melts of oxypropylcellulose (OPC) have been studied. Some *n*-aliphatic OPC derivatives were obtained by synthesis of its esters. The formation of the thermotropic LC phase of the cholesteric type for first members of the homological series was proved by optical studies. The dependence of the pitch of the cholesteric helix on the number of carbon atoms in the aliphatic substituent, MM of polymers and temperature was studied. The structure of OPC and its derivatives was studied by X-ray analysis.