

© 1991 г. И. Р. Ахмадеев, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Сопин,
Г. Н. Марченко, Ш. М. Миркамилов

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗА — ЭТИЛАЦЕТАТ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Исследована вращательная подвижность спинового зонда — стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в растворах оксипропилцеллюзы в этилацетате в широкой области температур и составов. Определены температуры фазового расслоения и получена диаграмма состояния растворов. Анализ анизотропии вращения зонда свидетельствует о ЖК-природе происходящих переходов.

В настоящее время широко исследуются условия и закономерности формирования ЖК-состояния такого эфира целлюлозы как оксипропилцеллюз (ОПЦ) [1, 2]. Она способна к образованию мезофазы холестерического типа как в расплаве, так и в растворах некоторых органических растворителей. Значительный интерес к ЖК-полимерам холестерического типа обусловливается, в частности, их уникальными оптическими свойствами и возможностью использования в качестве светофильтров, отражателей, термоиндикаторов [2].

Прогнозирование и регулирование поведения полимерных систем возможно лишь при наличии полных фазовых диаграмм в широкой области составов и температур. Однако их построение для эфиров целлюлозы затрудняется наличием сложной картины фазовых равновесий (кроме ЖК и обычных твердых и жидких изотропных растворов могут возникать молекулярные комплексы или же различное сочетание этих фаз между собой) [1, 2]. Для растворов ОПЦ и этилацетата (ЭА) фазовая диаграмма в литературе отсутствует.

Преимущества использования спиновых зондов для исследования фазовых равновесий, особенно в концентрированных растворах полимеров, показаны в работе [3]. Микроструктура и фазовые равновесия в системе НЦ — ЭА изучены ранее [4].

В настоящей работе исследовали вращательную подвижность спинового зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (I) в растворах ОПЦ — ЭА. Содержание полимера в этих системах менялось от 0 до 100 мас. %. Как показано в работе [3], вращение зонда определяется мелкомасштабными молекулярными движениями полимерных фрагментов, сравнимых по размерам с зондами.

Использовали ОПЦ марки «Клюгель J» (фирмы «Геркулес») с $M_w = 1,3 \cdot 10^5$ и степенью замещения $\gamma = 3$.

Для приготовления растворов использовали ЭА квалификации х. ч. В растворы ОПЦ зонд вводили из растворителя, его концентрация во всех случаях составляла $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В исходную ОПЦ зонд вводили из паров. Удаление молекулярного кислорода из образцов не проводили.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Bruker ER-200», оснащенном микро-ЭВМ, в температурном диапазоне 153–373 К. Время корреляции τ в рамках модели изотропного вращения зондов в интервале $5 \cdot 10^{-11} \leq \tau \leq 1 \cdot 10^{-9}$ с определяли из ширины линий ЭПР [3]. В области медленных движений ($\tau \geq 7 \cdot 10^{-9}$ с) времена корреляции получены по формуле Фрида $\tau = a(1 - S)^b$ в рамках модели скачкообразной диффузии с $a = 2,55 \cdot 10^{-9}$ с и $b = -0,615$ [3]. Анализ анизотропии вращения зондов проводили с помощью параметра

$$\epsilon = [T_2^{-1}(1) - T_2^{-1}(0)] / [T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)],$$

где $T_2^{-1}(1)$, $T_2^{-1}(0)$, $T_2^{-1}(-1)$ — ширины линий, лежащих в слабых, средних и высоких полях.

Полученные в работе температурные зависимости времен вращательной корреляции τ зонда в аррениусовских координатах представлены на рис. 1. Для чистого ЭА она состоит из двух участков с разным углом наклона, причем перегиб наблюдается вблизи температуры кристаллизации чистого ЭА ($T_{\text{пл}}=190,6 \text{ К}$).

Для растворов с концентрацией $c_{\text{опц}} \approx 5-75 \text{ мас. \%}$ τ изменяется с температурой немонотонно: при понижении температуры τ сначала растет экспоненциально, как и следует ожидать для гомогенных систем, затем уменьшается и вновь растет. Такие аномальные температурные зависимости τ вызваны расслоением раствора на две фазы: фазу, обогащенную полимером, и фазу, обогащенную растворителем [3]. Спиновые зонды вытесняются в фазу, обогащенную растворителем, в результате их вращательная подвижность ($v=1/\tau$) резко возрастает. Расслоение происходит в некотором интервале температур, протяженность которого мало зависит от $c_{\text{опц}}$. Отсутствие гистерезиса для зависимостей $\tau(T)$ при переходе от высоких температур к низким и обратно свидетельствует о термодинамическом равновесии системы ОПЦ — ЭА при каждой температуре.

С повышением $c_{\text{опц}}$ степень расслоения (по величине изменения τ) растет до $c_{\text{опц}} \approx 70 \text{ мас. \%}$, затем — немного уменьшается. В области низких температур все зависимости $\tau(T)$ сливаются в одну.

Зависимости температур перегибов T^* , T^n (способ их определения показан на рис. 1) времен τ от $c_{\text{опц}}$ представлены на рис. 2.

Энергии активации вращения зондов для высокотемпературных ветвей $\tau(T)$ для всех концентраций полимера близки между собой (24–28 кДж/моль). Аналогичные закономерности наблюдали ранее для растворов спин-меченного полиглицидилметакрилата в ацетоне и диоксане [5]. Рост времен τ при повышении $c_{\text{опц}}$, свидетельствует о значительном увеличении локальной плотности звеньев макромолекул, окружающих низкомолекулярные частицы. Такие изменения связаны с сближением и контактами макромолекул в концентрированных растворах, с образованием макромолекулярных ассоциатов. Густота образующейся флуктуационной сетки определяет локальную подвижность макромолекул и наблюдаемый нами рост τ , очевидно, связан с ее увеличением.

Рассмотрим спектры ЭПР зонда в области $c_{\text{опц}} \approx 5-75 \text{ мас. \%}$, где наблюдается расслоение. Такое расслоение не связано с кристаллизацией растворителя, поскольку происходит при температурах, заметно превышающих его $T_{\text{пл}}$. Известно, что ОПЦ в определенном диапазоне концентраций растворов формирует холестерическую мезофазу [1, 2] и, таким образом, наблюдаемое расслоение может быть переходом в ЖК-состояние. Дополнительные подтверждения образования мезофазы дает анализ анизотропии вращения зонда. В растворах с $c_{\text{опц}}$ до 5 и $>75 \text{ мас. \%}$ параметр ϵ , характеризующий анизотропию вращения зонда, близок к нулю, что указывает на его изотропное вращение. Для растворов с $c_{\text{опц}} \geq 5 \text{ мас. \%}$, в области температур, где наблюдается расслоение, интенсивность низкопольной компоненты спектра ЭПР оказывается меньшие интенсивности центральной. Эти данные свидетельствуют об изменении характера вращательной диффузии зондов: движение становится анизотропным [6, 7]. Для наших зондов такое анизотропное вращение является необычным, учитывая их малые размеры и почти сферическую форму. Однако наличие ЖК-фазы, в которой вращается зонд, может создавать достаточное упорядочение, ограничивающее изотропное вращение. В области расслоения растворов значения параметра ϵ достигают 0,45. Положительные значения соответствуют тому, что длинная ось эллипсоида вращения зонда перпендикулярна плоскости связи N—O и л-орбитали неспаренного электрона.

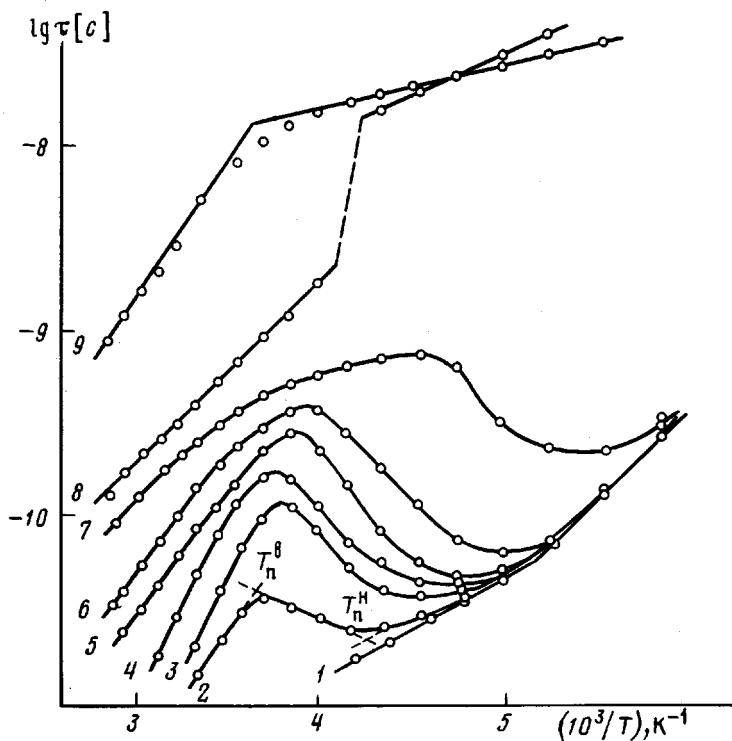


Рис. 1

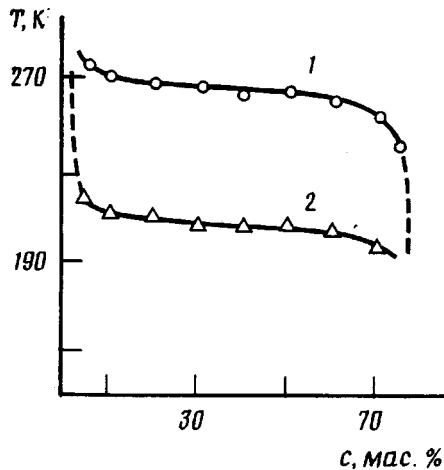


Рис. 1. Температурные зависимости времени корреляции τ для растворов с содержанием ОПЦ 0 (1), 5 (2), 10 (3), 30 (4), 60 (5), 70 (6), 75 (7), 80 (8) и 100 мас.% (9)

Рис. 2. Концентрационная зависимость температур перегибов T^* (1) и T^u (2)

Рис. 2

Обращают на себя внимание довольно низкие значения как концентрации появления ЖК-фазы ($c^* \approx 5$ мас. %), так и температур T^* и T^u .

Анализ литературных данных свидетельствует о принципиальном влиянии природы растворителя на возникновение ЖК-фазы в растворах производных целлюлозы. Делались попытки установить критерий их сравнения. Так, было установлено, что критическая концентрация появления ЖК-фазы c^* снижается с повышением термодинамического качества растворителей [8, 9], с увеличением их кислотности [10]. В работе [11] для ацетатов целлюлозы наблюдалась линейная зависимость c^* от мольного объема растворителя (при такой ранжировке монотонно изменяется и ряд других свойств растворителей, в частности кислотность).

На основе экспериментальных данных по растворимости была также обнаружена линейная корреляция c^* от полусуммы донорного и акцепторного чисел неводных растворителей [12]. Отметим, что наши данные по ЭА хорошо удовлетворяют этой зависимости.

При анализе системы НЦ – ЭА методом спинового зонда [4] было отмечено, что метод дает точные значения концентрационных диапазонов фазовых равновесий, однако значения температур этих превращений могут быть занижены. Так, использование зонда, большего по размерам чем зонд I, привело к повышению всех температур перегибов T^a и T^u для НЦ – ЭА на ≈ 40 К.

Исследование зависимости $\tau(T)$ для $c_{опц} \geq 5$ мас.% показывает, что при $T < T^a$ рост τ сопровождается возникновением спектров, являющихся суперпозицией узких и широких линий. По данным дифференциального насыщения спектров ЭПР, они соответствуют радикалам, находящимся в микрообластях с различной интенсивностью молекулярных движений, причем начиная с $c_{опц} \approx 70$ мас.% температура их появления резко возрастает. Причиной появления суперпозиционных спектров ЭПР является возникновение структурной микронеоднородности растворов. Суперпозиционные спектры можно разделить [13], определить значения времен корреляции и относительное количество «быстро» и «медленно» вращающихся радикалов. Если допустить, что «медленно» вращающиеся зонды локализуются в структурных образованиях или узлах сетки, то получаем, что при $c_{опц} > 60$ мас.% структурные образования занимают $\sim 70\text{--}80\%$ общего объема раствора, а их молекулярная подвижность в $\sim 5\text{--}10$ раз ниже, чем у остальных участков. Отметим, что время жизни таких образований более 10^{-7} с [14].

В заключение рассмотрим область высоких $c_{опц}$ (80–100 мас.%). Для раствора с $c_{опц}=80$ мас.% зависимость $\lg \tau$ ($1/T$) состоит из двух прямых линий, соединенных пунктиром, соответствующим области проявления суперпозиционных спектров (рис. 1).

Температурная зависимость τ для ОПЦ состоит из двух прямолинейных участков с перегибом при 270 ± 5 К. Наличие точки излома указывает на то, что в системе при изменении температуры происходит физический переход, сказывающийся на подвижности спинового зонда [3]. Такие перегибы наблюдаются, как правило, вблизи температуры стеклования полимерных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулличихин В. Г., Голова Л. К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988.
3. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 245 с.
4. Гумеров Ф. М., Ахмадеев И. Р., Сопин В. Ф., Ляпин Н. М., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 409.
5. Шаулов А. Ю., Янькова М. А., Вассерман А. М., Шапиро А. Б., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 2. С. 364.
6. Smith P. M. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 2. P. 147.
7. Meurisse P., Friedrich C., Dvolaitzky M., Laupretre F., Noel C., Monnerie L. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 1. P. 72.
8. Bheda J., Fellers J. E., White J. L. // 179th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. Houston, 1980. P. 406.
9. Bheda J., Fellers J. E., White J. L. // Colloid and Polymer Sci. 1980. V. 258. № 12. P. 1335.
10. Fried F., Gilli J. M., Sixou P. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 98. № 1–4. P. 209.
11. Aharoni S. M. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1980. V. 56. № 7. P. 237.
12. Мясоедова В. В. // Растворы неэлектролитов в жидкостях/Под ред. Крестова Г. А. М., 1989. С. 182.
13. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М., 1977. 160 с.
14. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Александрова Т. А., Тагер А. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 7. С. 1372.