

## РАСТВОРЫ

УДК 541.64:536.7:543.422.27

© 1992 г. Ф. М. Гумеров, И. Р. Ахмадеев, В. Ф. Сопин,  
Г. Н. Марченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ  
В РАСТВОРАХ ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ В ЭТАНОЛЕ  
И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ МЕТОДОМ  
СПИНОВОГО ЗОНДА

Исследована вращательная подвижность спинового зонда — стабильного нитротексильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в растворах оксипропилцеллюзы в этаноле и диметилацетамиде в широкой области температур и составов. Определены температуры возникновения ЖК-фазы и температуры стеклования исследованных растворов.

В настоящее время широко исследуются условия и закономерности формирования мезофазы такого простого эфира целлюлозы, как оксипропилцеллюз (ОПЦ) [1—4]. ОПЦ способна к проявлению мезоморфных свойств как в расплаве, так и в ряде растворителей. Установлено [1, 5], что возможность образования холестерической ЖК-фазы определяется высокой жесткостью этих макромолекул.

При достижении критической концентрации полимера в растворе  $V_2$  система переходит в ЖК-состояние только частично: существует область концентраций, в которой она расслаивается на смесь изотропной и ЖК-фаз. В работе [3], посвященной исследованию ЖК-растворов производных целлюлозы, отмечается трудность идентификации этой довольно узкой двухфазной области. При концентрации  $V_2$  раствор становится полностью жидкокристаллическим. Общая диаграмма фазовых состояний системы жесткоцепной полимер — растворитель с образованием ЖК-фазы получена Флори [6]. Для растворов ОПЦ в этаноле и ДМАА в литературе [2, 7] известны лишь фрагменты их фазовых диаграмм.

Важное преимущество метода спинового зонда по сравнению с традиционными методами построения фазовых диаграмм (точек помутнения, вискозиметрическим и т. д.) состоит в том, что он позволяет обнаружить образование новой фазы в очень концентрированных и вязких растворах [8]. В таких растворах макроскопическое расслаивание благодаря кинетическим ограничениям происходит очень медленно.

В настоящей работе исследована вращательная подвижность спинового зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в растворах ОПЦ в этаноле и ДМАА. Содержание полимера в этих системах менялось от 0 до 100 мас.%. Использовали ОПЦ марки «Клюсель J» (фирмы «Геркулес», США) с  $M = 1,3 \cdot 10^5$  и степенью замещения 3.

В растворы ОПЦ зонд вводили из растворителя с таким расчетом, чтобы его концентрация во всех образцах составляла  $\approx 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В исходную ОПЦ зонд вводили из паров.

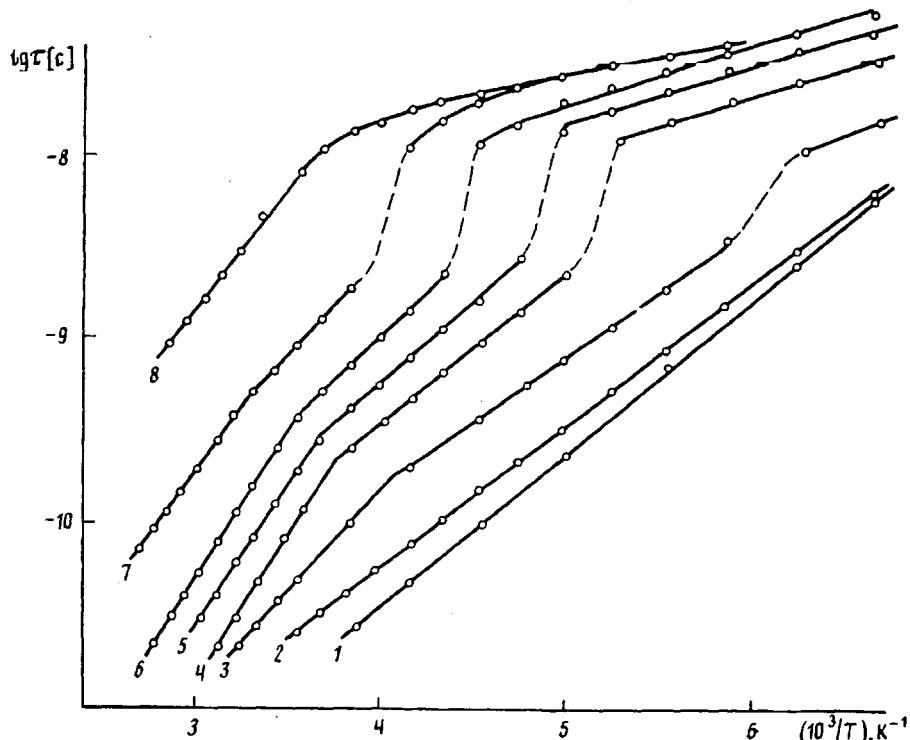


Рис. 1. Температурные зависимости времени корреляции  $\tau$  для этанольных растворов с концентрацией ОПЦ 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 60 (5), 70 (6), 80 (7) и 100 мас.% (8)

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Bruker» ER-200, оснащенном микро-ЭВМ, в температурном диапазоне 100—373 К. Определение времен корреляции вращения зондов  $\tau$ , параметров анизотропии вращения  $\varepsilon$  описано ранее в работе [9].

**Система ОПЦ — этанол.** На рис. 1 представлены температурные зависимости корреляционных времен  $\tau$  зонда в аррениусовых координатах. Штриховыми линиями здесь отмечены области проявления суперпозиционных спектров ЭПР, где корректное определение  $\tau$  затруднено.

Таблица 1

Аррениусовские параметры вращательного движения зонда в растворах ОПЦ — этанол

c, мас.%	$T_n \pm 5, \text{ К}$	$\tau, \text{ с} (250 \text{ К})$	$E_g \pm 2, \text{ кДж/моль}$	$\tau^0, \text{ с}$	$E_h \pm 2, \text{ кДж/моль}$	$\tau^0, \text{ с}$
				$T > T_n$		
0	—	$2,5 \cdot 10^{-11}$	16	$1,5 \cdot 10^{-14}$	—	—
10	—	$5,0 \cdot 10^{-11}$	16	$2,4 \cdot 10^{-14}$	—	—
30	245	$1,6 \cdot 10^{-10}$	21	$6,1 \cdot 10^{-15}$	13	$3,1 \cdot 10^{-13}$
50	274	$3,2 \cdot 10^{-10}$	31	$1,9 \cdot 10^{-16}$	15	$2,6 \cdot 10^{-13}$
60	278	$6,3 \cdot 10^{-9}$	31	$3,4 \cdot 10^{-16}$	15	$4,5 \cdot 10^{-13}$
70	291	$1,0 \cdot 10^{-9}$	31	$6,8 \cdot 10^{-16}$	15	$8,5 \cdot 10^{-13}$
80	313	$3,2 \cdot 10^{-9}$	26	$1,6 \cdot 10^{-14}$	19	$3,1 \cdot 10^{-13}$
100	274	$1,3 \cdot 10^{-8}$	26	$1,6 \cdot 10^{-13}$	4	$2,3 \cdot 10^{-12}$

В области «медленных» вращений ( $\tau \approx 10^{-8}$  с) температурные зависимости  $\tau$  представляют собой прямые линии с энергией активации 4—7 кДж/моль. Столь небольшие значения характерны для полимерных систем [8] и связаны с тем, что традиционная спектроскопия ЭПР в трехсантиметровом диапазоне регистрирует лишь высокочастотную ветвь распределения спиновых зондов по частотам вращения.

Для растворов с концентрацией ОПЦ  $c < 30$  мас.% зависимости  $\tau(T)$  могут быть представлены прямыми линиями. Для образцов  $c \geq 30$  мас.% в области «быстрых» вращений они уже состоят из двух участков с разным углом наклона. Такие перегибы при температуре  $T_n$  связаны с изменением характера взаимосвязи движения зонда с движением кинетических элементов макромолекул, вызванным фазовыми или релаксационными переходами в системе (плавление, стеклование и т. д.) [8].

Отсутствие гистерезиса для зависимостей  $\tau(T)$  при переходе от высоких температур к низким и обратно свидетельствует о термодинамическом равновесии системы ОПЦ — этанол при каждой температуре.

Значения  $\tau$  при 250 К, энергий активаций вращательного движения зондов и предэкспоненциальных множителей соответственно в высокотемпературном ( $E_a, \tau^0$ ) и низкотемпературном ( $E_n, \tau^0$ ) интервалах представлены в табл. 1. Из приведенных данных следует, что рост концентрации полимера в растворе приводит к закономерному уменьшению молекулярной подвижности зондов, а величины  $E_a$  возрастают. В растворах с  $c < 10$  мас.%  $E_a$  незначительно отличаются от энергии активации вязкого течения этанола (12,5 кДж/моль [10]).

Рост времени  $\tau$ , наблюдаемый при увеличении  $c$ , указывает на значительное увеличение локальной плотности звеньев макромолекул, окружающих низкомолекулярные частицы. В разбавленных растворах зонды окружены молекулами растворителя, а в концентрированных — звеньями макромолекул.

Рассмотрим теперь спектры ЭПР зонда в области  $c \approx 30$ —80 мас.%, где наблюдается перегиб на зависимости  $\tau(T)$ . Известно, что ОПЦ в определенном диапазоне концентраций растворов в этаноле является лигнотропным жидким кристаллом холестерического типа и, таким образом, наблюдаемый нами фазовый переход может быть жидкокристаллическим. В соответствии с работой [7] для ОПЦ данной ММ величина  $V_2 \approx 43$  мас.%. Дополнительные подтверждения такого ЖК-перехода дает анализ анизотропии движения зонда.

Так, для растворов с  $c < 30$  мас.% параметр, характеризующий анизотропию вращения зонда,  $\epsilon < 0$ . В данном случае длинная ось эллипсоида вращения радикала совпадает с направлением N—O-связи [11]. Для наших малых и почти сферических зондов ( $r_{\perp} = 3,8 \text{ \AA}$ ,  $r_{\parallel} = 4,0 \text{ \AA}$ ) такое анизотропное вращение обусловлено главным образом сильными сольватационными взаимодействиями с молекулами спирта [12].

Как известно, параметры анизотропии вращения зондов в полимерных системах могут заметно изменяться в области релаксационных и фазовых переходов [8, 13]. Для растворов с концентрацией, отвечающей появлению в системе ЖК-фазы  $V_2 \approx 30$  мас.%, параметр  $\epsilon$  достигает значений +0,25. Такая перемена знака  $\epsilon$  соответствует тому, что теперь длинная ось эллипсоида вращения радикала перпендикулярна плоскости связи N—O и  $\pi$ -орбитали неспаренного электрона. По-видимому, с возникновением метафазы происходит реальное изменение микроокружения, в котором вращается зонд, и профиль межмолекулярного потенциала, приводящие к такой замене главных осей эллипсоида вращения. Отметим, что аналогичные изменения параметра  $\epsilon$  наблюдали для спиновых зондов в ПП вблизи фазового ( $T_n$ ) перехода [11].

Энергии активации вращения зондов  $E_n$  в условиях ЖК-упорядочения оказываются заметно меньшими  $E_a$  и, кроме того, не зависящими от  $c$ . Такие изменения, очевидно, связаны с хорошо известным экстремальным

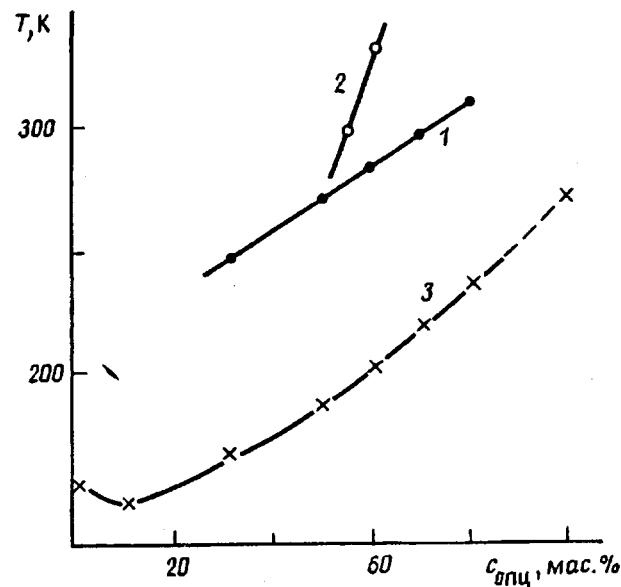


Рис. 2. Концентрационная зависимость температур перегибов  $T_n$  (1), критических концентраций  $V_2$  [5] (2) и температур стеклования  $T_c$  (3) для системы ОПЦ — этанол

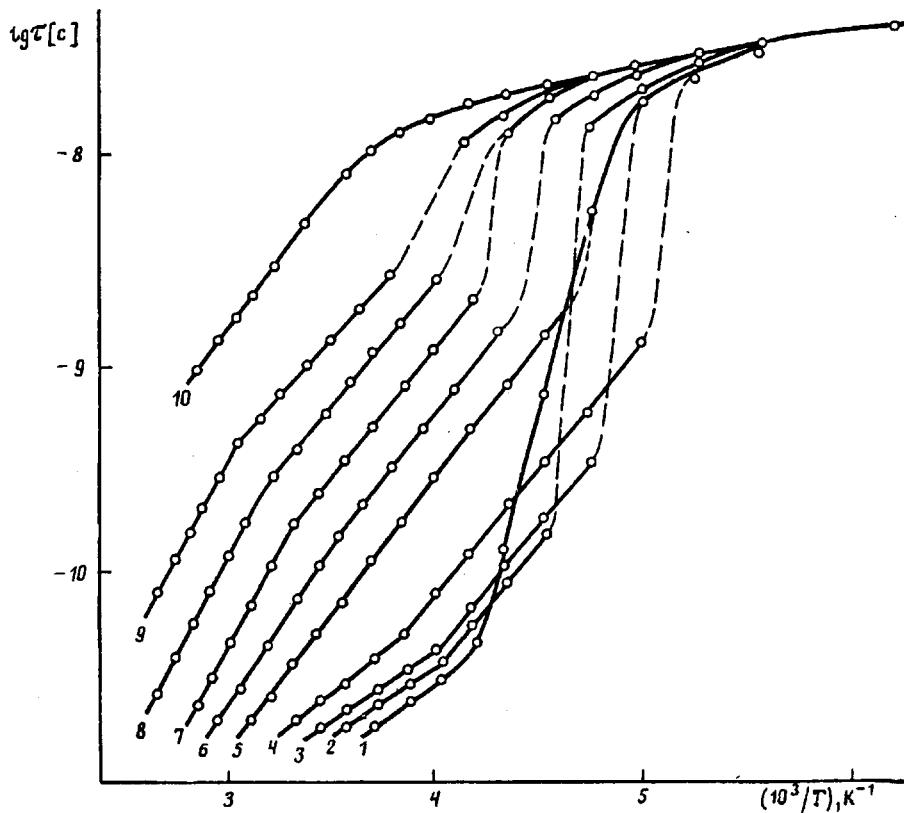


Рис. 3. Температурные зависимости времени корреляции  $\tau$  для системы ОПЦ — ДМАА с содержанием полимера 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), и 100 мас. % (10)

Таблица 2

Аррениусовские параметры вращательного движения зонда в растворах ОПЦ — ДМАА

c, мас.%	$T_n \pm 5$ , К	$\tau$ , с (250 К)	$E_a \pm 2$ , кДж/моль	$\tau^0$ , с	$E_u \pm 2$ , кДж/моль	$\tau^0$ , с
			$T > T_n$	$T < T_n$		
0	250	$2,5 \cdot 10^{-11}$	13	$5,5 \cdot 10^{-14}$	57	$1,8 \cdot 10^{-23}$
5	250	$3,0 \cdot 10^{-11}$	14	$4,4 \cdot 10^{-14}$	18	$7,1 \cdot 10^{-15}$
10	250	$4,0 \cdot 10^{-11}$	16	$2,0 \cdot 10^{-14}$	19	$4,9 \cdot 10^{-15}$
20	—	$8,0 \cdot 10^{-11}$	17	$1,9 \cdot 10^{-14}$	20	$5,6 \cdot 10^{-15}$
40	—	$3,2 \cdot 10^{-10}$	22	$2,5 \cdot 10^{-15}$	22	$7,4 \cdot 10^{-15}$
50	280	$5,0 \cdot 10^{-10}$	25	$2,4 \cdot 10^{-15}$	22	$1,2 \cdot 10^{-14}$
60	300	$1,0 \cdot 10^{-9}$	29	$1,1 \cdot 10^{-15}$	22	$2,7 \cdot 10^{-14}$
70	322	$2,5 \cdot 10^{-9}$	32	$1,0 \cdot 10^{-15}$	22	$5,4 \cdot 10^{-14}$
80	341	$5,0 \cdot 10^{-9}$	30	$6,3 \cdot 10^{-15}$	22	$1,1 \cdot 10^{-13}$
100	274	$1,3 \cdot 10^{-8}$	26	$1,6 \cdot 10^{-13}$	4	$2,3 \cdot 10^{-12}$

характером температурной и концентрационной зависимостей вязкости исследуемых растворов при концентрации  $V_2$  [3]. Эти наблюдения согласуются с тем, что для ЖК-полимеров не только энергии активации вязкого течения, но и вообще температурная зависимость вязкости одинаковы для различных концентраций [4].

В соответствии с представлениями работ [1, 14] макромолекулы ОПЦ, имеющие спиральную конформацию  $3_1$  (три ангидроглюкозных звена на виток) располагаются параллельно друг другу подобно упорядочению, реализуемому в нематической мезофазе. По данным работы [15], среднее расстояние между осями спиралей равно 13,6 Å, что соответствует толщине спиральной макромолекулы ОПЦ.

Температурная зависимость  $\tau$  для чистой ОПЦ состоит из двух прямолинейных участков с перегибом при  $270 \pm 5$  К (рис. 1). Как показано в работе [16], этот релаксационный переход связан с размораживанием подвижности боковых групп или небольших участков основной цепи полимера ( $\beta$ -релаксация).

Зависимости температур перегибов  $T_n$  времен  $\tau$  от  $c$  представлены на рис. 2. Там же приведена кривая границы перехода растворов ОПЦ (данной ММ) в ЖК-состояние  $V_2$  по данным работы [5]. Видно, что спиновые зонды дают заниженный по сравнению с работой [5] рост концентраций  $V_2$  от температуры.

На рис. 2 также приводятся температуры стеклования  $T_c$  полимерных растворов, определенные по температурам появления суперпозиционных спектров ЭПР, содержащих линии от «быстро» и «медленно» вращающихся зондов [17]. В соответствии с работой [18] полученная концентрационная зависимость  $T_c$  представляет собой кривую ликвидуса с эвтектикой.

**Система ОПЦ — ДМАА.** Аррениусовские зависимости времен  $\tau$  для этой системы представлены на рис. 3. Как и ранее, штриховыми линиями здесь отмечены области проявления суперпозиционных спектров ЭПР, где корректное определение  $\tau$  затруднено. В области «медленных» вращений температурные зависимости  $\tau$  зонда аналогичны системе ОПЦ — этанол. В области «быстрых» вращений все они, кроме  $c = 40$  мас.%, состоят из двух участков с разным углом наклона. Для чистого ДМАА перегиб наблюдается вблизи температуры его плавления (253 К).

Значения  $\tau$  при 250 К, энергий активаций вращательного движения зондов и предэкспоненциальных множителей соответственно в высокотемпературном ( $E_a, \tau^0$ ) и низкотемпературном ( $E_u, \tau^0$ ) интервалах представлены

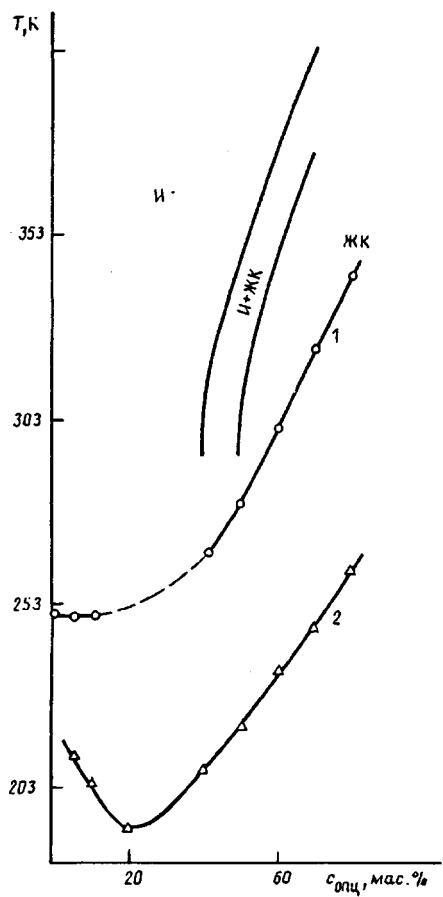


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма состояния [2] и концентрационная зависимость температур перегибов  $T_p$  (1) и  $T_c$  (2) для системы ОПЦ — DMAA. И — изотропный

Рис. 5. Фрагмент температурной зависимости времен корреляции  $\tau$  для раствора с 20 мас.% ОПЦ в смешанном растворителе (DMAA — ЭА) при содержании ЭА в смеси 0 (1), 67 (2), 80 (3), 89 (4) и 100 об.% (5)

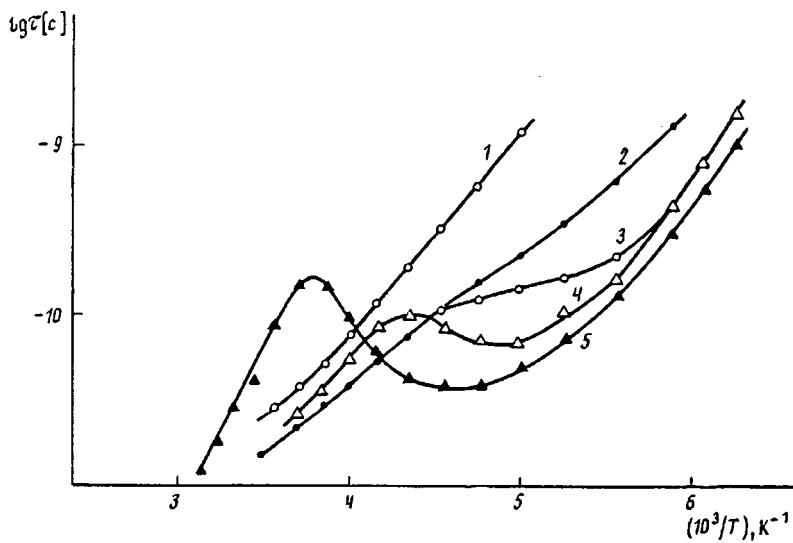


Рис. 5

в табл. 2. Видно, что основные закономерности поведения спиновых зондов в этианольных растворах ОПЦ проявляются и в системе ОПЦ — ДМАА. При анализе экспериментальных данных следует учитывать возникновение ЖК-упорядоченности при  $c = 38$  мас.% [1].

Для высокотемпературных ветвей зависимостей  $\tau$  с ростом  $c$  наблюдается монотонное увеличение  $E_b$  от 13 до 30 кДж/моль. Необычным является поведение при  $T < T_n$ . Энергии активации здесь незначительно увеличиваются с повышением содержания ОПЦ до 40 мас.%, а для  $c = 40$ —80 мас.% — остаются постоянными, как и в предыдущем случае ЖК-упорядочения для системы ОПЦ — этиanol. Имеется еще одна характерная особенность зависимостей  $\tau$  ( $T$ ). Для растворов с  $c < 40$  мас.%  $E_b < E_n$ , а для  $c > 40$  мас.% — наоборот  $E_b > E_n$ .

Для растворов с  $c < 40$  мас.% параметр  $\epsilon$  близок к нулю, что указывает на его изотропное вращение. Для растворов с  $c > 40$  мас.% интенсивность низкопольной компоненты спектра ЭПР оказывается меньше интенсивности центральной. Эти данные указывают на изменение характера вращательной диффузии зондов: движение становится анизотропным [10]. Для наших зондов такое анизотропное вращение необычно с учетом их малых размеров и почти сферической формы. Однако наличие ЖК-фазы, в которой вращается зонд, может создавать достаточное упорядочение, ограничивающее изотропное вращение. В области ЖК-состояния полимера значения параметра  $\epsilon$  достигают 0,30.

Отметим, что, хотя значения  $V_2$  по данным ЭПР и [2] при 297 К хорошо совпадают, их температурные зависимости, как и в предыдущем случае, заметно различаются (рис. 4). На этом же рисунке приведены температуры стеклования полимерных растворов.

Анализ микроструктуры и фазовых разновесий растворов НЦ и ОПЦ в этилацетате (ЭА) [9, 16], ОПЦ в ацетоне [17] методом спинового зонда позволил обнаружить в них процессы ЖК-расслоения. При расслоении растворов полимеров температурные зависимости времен  $\tau$  имеют аномальный характер: на них проявляются максимум и минимум [8]. Кроме того, менялся характер вращения зонда: если в гомогенных растворах оно было изотропным, то с образованием мезофазы вращение становилось анизотропным. Отметим, что для использованного нами зонда во всех указанных системах значения параметра анизотропии  $\epsilon$  хотя и различаются по величине, но всегда больше нуля.

Однако такое поведение характерно, по-видимому, не для всех растворов эфиров целлюлозы. В ряде растворителей, как показано выше, спектральные проявления перехода в ЖК-состояние могут быть иными.

Наиболее вероятная причина того, что ЖК-расслоение в растворах ОПЦ в этианоле и ДМАА не фиксируется, следует из анализа обобщенной фазовой диаграммы Флори [6]. Ее особенностью является резкий переход при значениях параметра взаимодействия Флори — Хаггинса  $\chi \approx 0,06$  от узкого двухфазного коридора к широкой гетерогенной области. В широкой области расслоения изотропная фаза содержит очень низкие концентрации полимера, анизотропная фаза — его основное количество. Изменение параметра  $\chi$  может быть достигнуто как вариацией растворителя или его состава, так и изменениями температуры. Обычно принято считать, что  $\chi$  связано с температурой соотношением  $\chi = \alpha + \beta/T$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты.

При малых  $\chi$  сосуществующие изотропная и анизотропная фазы относительно мало различаются между собой по концентрации полимера, так как  $V_2^*/V_2$  близко к 1,5 [6]. Очевидно, что для растворов ОПЦ в ЭА и ацетоне имеется широкая область существования изотропной и анизотропной фаз (где, по данным ЭПР, четко фиксируется расслоение), а для растворов в этианоле и ДМАА — узкая (где расслоение идентифицировать трудно). Для растворов ОПЦ в ДМАА нахождение в узком концентрационном коридоре следует из данных работы [1] (рис. 4).

Как уже отмечалось, фактором, воздействующим аналогично температуре, можно считать введение в растворитель другого компонента (осадителя). В качестве осадителя нами использован ЭА, повышающий параметр  $\chi$ . При увеличении содержания ЭА в смеси ЭА — ДМАА происходит переход из узкой области существования изотропной и анизотропной фаз в широкую, где четко фиксируется расслоение растворов (рис. 5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Werbowyj R. S., Gray D. G.*//*Molec. Cryst. Liquid Cryst.* 1976. V. 34. № 4. P. 97; *Macromolecules.* 1980. V. 13. № 1. P. 69.
2. *Conio G., Bianchi E., Ciferri A., Tealby A., Aden M. A.*//*Macromolecules.* 1983. V. 16. № 8. P. 1264.
3. *Куличкин В. Г., Голова Л. К.*//Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
4. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. 416 с.
5. *Корнеева Е. В., Штепенникова И. Н., Шибаев В. П., Кленин С. И., Колбина Г. Ф., Екаева Ш. В., Диденко С. А.*//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 43.
6. *Flory P. J.*//*Proc. Roy. Soc. A.* 1956. V. 34. № 1. P. 73.
7. *Fried F., Gilli J. M., Sixou P.*//*Molec. Cryst. Liquid Cryst.* 1983. V. 98. № 1—4. P. 209.
8. *Вассерман А. М., Коварский А. Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 245 с.
9. *Гумеров Ф. М., Ахмадеев И. Р., Сопин В. Ф., Ляпин И. М., Марченко Г. Н.*//Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 809.
10. *Карапетян Ю. А., Эйнис В. Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М., 1989. С. 17.
11. *Smith P. M.*//*Eur. Polym. J.* 1979. V. 15. № 2. P. 147.
12. *Hwang J. S., Mason R. P., Hwang L. P., Freed J. H.*//*J. Phys. Chem.* 1975. V. 79. № 5. P. 489.
13. *Meurisse P., Friedrich C., Dvolaitsky M., Laupretre F., Noel C., Monnerie L.*//*Macromolecules.* 1984. V. 17. № 1. P. 72.
14. *Шибаев В. П., Екаева И. В.*//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2647.
15. *Samuels R. J.*//*J. Polym. Sci. A-2.* 1969. V. 7. № 7. P. 1197.
16. *Ахмадеев И. Р., Гумеров Ф. М., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н., Миркамилов Ш. М.*//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 694.
17. *Гумеров Ф. М., Ахмадеев И. Р., Новиков В. Б., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н.*//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 760.
18. *Tager A. A.*//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2029.

Казанский научно-исследовательский  
институт химических продуктов

Поступила в редакцию  
28.11.91

F. M. Gumerov, I. R. Akhmadeev, V. F. Sopin,  
G. N. Marchenko

#### STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN SOLUTIONS OF OXYPROPYL CELLULOSE IN ETHANOL AND DIMETHYLACETAMIDE BY THE SPIN PROBE METHOD

##### S u m m a r y

Rotational mobility of the spin probe — the stable nitroxyl radical — 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl — in solutions of oxypropyl cellulose in ethanol and dimethylacetamide has been studied in the wide temperature and compositions range. Temperatures of arising of the LC phase and  $T_g$  of solutions under study were determined.