

УДК 541.64:536.7:547.458.82

## ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ В ВОДЕ И ЭТАНОЛЕ<sup>1</sup>

© 2007 г. С. А. Вшивков\*, Л. В. Адамова\*, Е. В. Русинова\*, А. П. Сафонов\*,  
Б. Е. Древаль\*\*, А. Г. Галяс\*

\*Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.  
Принята в печать 19.12.2006 г.

Методами статической сорбции, калориметрии, определения точек помутнения, измерения интенсивности пропускания поляризованного света, поляризационной микроскопии и РСА построены фазовые диаграммы и проведен полный термодинамический анализ систем гидроксипропилцеллюлоза–вода и гидроксипропилцеллюлоза–этанол. Определены концентрационные зависимости энталпии, энтропии и энергии Гиббса образования жидкокристаллических фаз в системах. Обнаружено, что возникновение жидкокристаллических растворов гидроксипропилцеллюлозы в воде обусловлено энергетическим взаимодействием компонентов, а в этанольных растворах – изменением комбинаториальной энтропии.

Целлюлоза и ее производные относятся к полужесткоцепочечным полимерам. ЖК-состояние их расплавов и растворов было обнаружено и изучено в 1960–1980 гг. [1, 2]. Растворы производных целлюлозы используют для получения высокопрочных пленок и волокон, а также в пищевой промышленности и в медико-фармацевтической области [3, 4]. Особый интерес представляют системы на основе гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ), которая растворима в воде и в большом числе органических растворителей. При этом сама ГПЦ находит широкое применение в приготовлении лекарственных форм, покрытий и т.п. Для регулирования условий формования растворов ГПЦ необходимы знание их фазовых диаграмм и сведения о взаимодействии компонентов. Варианты фазовых диаграмм систем ГПЦ–вода и ГПЦ–этанол приводятся в обзоре [1] и работах [5, 6]. Однако сведения о термодинамических параметрах этих систем отсутствуют. Цель настоящей работы – построение фазовых диаграмм и определение энталпии, энтропии и энергии

Гиббса образования ЖК-фаз систем ГПЦ–вода и ГПЦ–этанол.

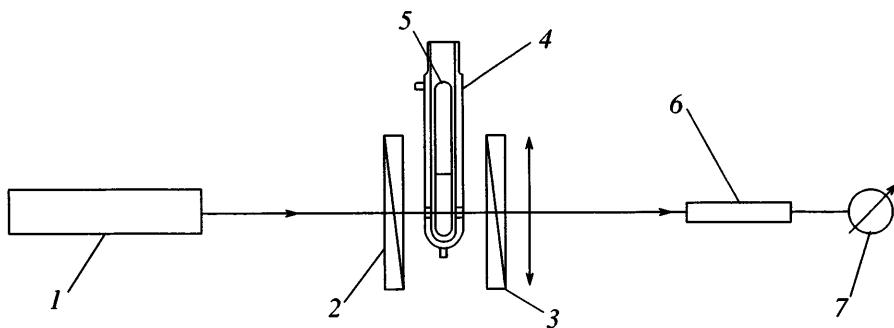
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образец ГПЦ марки Klucel-JF фирмы “Hercules” (США) с  $M_w = 9.5 \times 10^4$  и степенью замещения, равной 3.4. Методом РСА было показано, что степень кристалличности ГПЦ составляет 10–15%, что согласуется с литературными данными [7, 8]. В качестве растворителя использовали свежеперегнанную дистиллированную воду и абсолютированный этанол [9]. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [10], величины которых определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при комнатной температуре (водные растворы) и 353 К (растворы в этаноле). Образцы в виде тонкодисперсных порошков для термохимических и сорбционных измерений сушили при 328 К и давлении  $10^{-3}$  Па до постоянной массы.

Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [11]. Скорость охлаждения (нагревания) растворов составляла 12 град/ч. Наблюдаемое помутне-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).



**Рис. 1.** Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: 1 – гелий-неоновый лазер ЛГН-105, 2 – поляризатор, 3 – анализатор, 4 – термостатирующая рубашка, 5 – ампула с раствором, 6 – фотодиод ФД-26 К, 7 – микроамперметр М-2000.

ние было обратимым. Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационного микроскопа "Olympus BX 51". Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 в излучении  $\text{CuK}\alpha$ .

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку (рис. 1). В зазор между скрещенными поляроидами помещали запаянную ампулу с раствором полимера. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~5 мм) пропускали луч света от Не-Не-лазера ЛГН-105. Для изотропного раствора интенсивность прошедшего света равна нулю. Наблюдаемый при нагревании раствора или при увеличении концентрации полимера в растворе рост интенсивности светопропускания, обнаруживаемый с помощью фотодиода и микроамперметра, свидетельствовал об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

Для определения энергии Гиббса взаимодействия ГПЦ с водой и этанолом использовали метод статической сорбции [12]. Применили весовой вариант сорбционного метода со спиральными весами чувствительностью  $(4-6) \times 10^2$  м/кг. Опыт проводили при 298 К и остаточном давлении воздуха  $10^{-3}$  Па. Разность удельных химических потенциалов растворителя рассчитывали по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT \ln(p/p_s)}{M_1}, \quad (1)$$

где  $p$  и  $p_s$  – давление пара растворителя над раствором и упругость насыщенного пара раствори-

теля соответственно.  $M_1$  – молярная масса сорбата.

Изменение химического потенциала ГПЦ вычисляли по уравнению Гиббса–Дюгема

$$\Delta\mu_2 = - \int_{\infty}^{\Delta\mu_1} (\omega_1/\omega_2) d(\Delta\mu_1) \quad (2)$$

( $\omega_2$  – массовая доля полимера). Зная  $\Delta\mu_2$  и  $\Delta\mu_1$ , находили среднюю удельную энергию Гиббса смешения ГПЦ с растворителем:

$$\Delta g_m = \omega_2 \Delta\mu_2 + \omega_1 \Delta\mu_1 \quad (3)$$

С помощью калориметра типа Тиана–Кальве ДАК-1-1 (объем камеры 10 см<sup>3</sup>, чувствительность 0.71 В/Вт) измеряли при 298 К энтальпии растворения полимера  $\Delta H_{\text{раст}}^{\circ}$  и энтальпии разбавления  $\Delta H_{\text{разб}}$  заранее приготовленных гомогенных и гетерогенных смесей с растворителями заданной массовой концентрации  $\omega_2$ , которые готовили непосредственно в калориметрических ампулах либо добавлением растворителя (при больших концентрациях), либо сорбцией его паров (при малых концентрациях). Для достижения равновесия смеси термостатировали в течение нескольких недель. Калориметрический опыт заключался в измерении количества тепла, выделяющегося или поглощающегося при взаимодействии смесей с большим избытком растворителя при периодическом перемешивании. Относительная погрешность определения тепловых эффектов не превышала 2%.

По термохимическому циклу Тагер–Домбек [12, 13] рассчитывали энтальпии  $\Delta h_m$  смешения

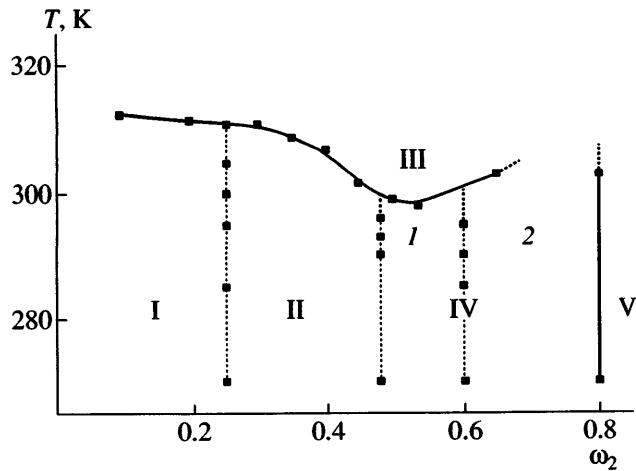


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ГПЦ–вода.  
Пояснения в тексте.

ГПЦ с растворителями во всей области составов при 298 К.

$$\Delta h_m = \omega_2(\Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{разб}}) \quad (4)$$

Энтропию смешения находили по уравнению

$$T\Delta S_m = \Delta h_m - \Delta g_m \quad (5)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Система ГПЦ–вода*

Водные растворы большинства полимеров, и ГПЦ в частности, относятся к системам с сильными электронодонорными (водородными) взаимосвязями. При этом сама вода является специфическим растворителем с очень развитой вследствие образования водородных связей структурой, зависящей от природы и концентрации растворенного в ней вещества [14]. На рис. 2 представлена фазовая диаграмма системы ГПЦ–вода. В основном она согласуется с фазовыми диаграммами этой системы, приведенными в обзоре [1] и работах [5, 6]. На диаграмме можно выделить пять областей: I – область существования изотропных прозрачных растворов, II – область существования изотропной и анизотропной фаз (растворы прозрачны), III – область аморфного расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета, IV – область полностью анизотропных, опалесцирующих по всему объему растворов (1 – неокрашенных, 2 – окрашенных в

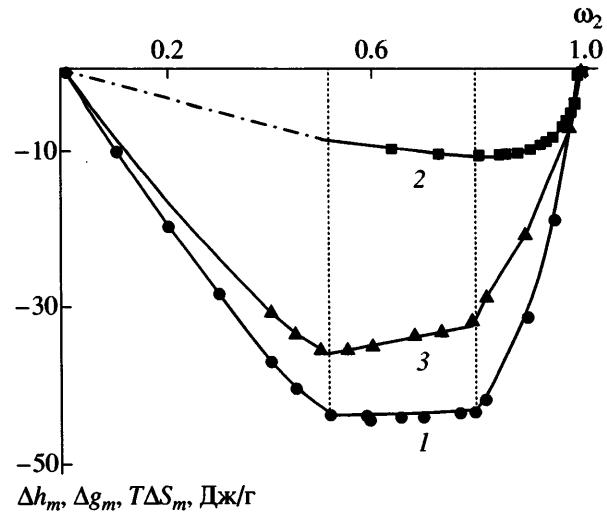


Рис. 3. Концентрационные зависимости энталпии  $\Delta h_m$  (1), энергии Гиббса  $\Delta g_m$  (2) и энтропии  $T\Delta S_m$  смешения ГПЦ с водой (3).

синий цвет, что типично для жидкокристаллов холестерического типа [15]). Согласно литературным данным [5], при концентрации ГПЦ  $\omega_2 \sim 0.8$  раствор переходит в кристаллосольват (область V).

На рис. 3 показана концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения в системе ГПЦ–вода при 298 К, рассчитанная с помощью уравнений (1)–(3) по данным о сорбции паров воды. В таблице приведены экспериментально измеренные величины энталпии разбавления предварительно приготовленных растворов ГПЦ. Видно, что для всех концентраций энталпия разбавления отрицательна, что свидетельствует об энергетически сильном взаимодействии между компонентами. Эти данные были использованы для расчета энталпии смешения  $\Delta h_m$  ГПЦ с водой во всей области составов при 298 К по уравнению (4). Концентрационная зависимость  $\Delta h_m$  также представлена на рис. 3. Там же приведена аналогичная зависимость для  $\Delta g_m$ , рассчитанная по уравнению (5). Видно, что все термодинамические функции смешения ГПЦ с водой отрицательны, т.е. смешение происходит экзотермически и сопровождается уменьшением энтропии. Соотношение энталпийного и энтропийного вкладов таково, что энергия Гиббса смешения отрицательна во всей области составов.

Отрицательные значения всех трех термодинамических функций смешения с водой наблюда-

## Энталпии разбавления растворов ГПЦ при 298 К

Массовая доля ГПЦ в растворе $\omega_2$	$\Delta H_{\text{разб.}}$ , Дж/г ГПЦ	Массовая доля ГПЦ в растворе $\omega_2$	$\Delta H_{\text{разб.}}$ , Дж/г ГПЦ
вода		этанол	
0.1	-3.6	0.15	-2.7
0.22	-6.8	0.31	-5.8
0.33	-10.7	0.50	-8.1
0.42	-11.4	0.65	-9.9
0.51	-17.7	0.75	-11.5
0.52	-20.7	0.90	-12.1
0.60	-32.7	0.95	-12.3
0.61	-34.2	1.0	-11.5
0.71	-47.0		
0.80	-53.1		
0.83	-59		
0.89	-77.6		
0.90	-71.3		
0.98	-95.0		
1.0	-105.2		

ли и для растворов аморфных полимеров винилового ряда, имеющих в качестве заместителей азотсодержащие пятичленные циклы, которые способны к донорно-акцепторному взаимодействию с водой [16, 17]. Однако в отличие от этих полимеров ГПЦ содержит 10–15% кристаллической фазы и 80–85% застеклованной холестерической ЖК-фазы [7, 8]. Термодинамические функции смешения в подобных сложных системах принято рассматривать [18] как сумму нескольких вкладов, часть из которых обусловлена структурными изменениями компонентов, а часть – межмолекулярными взаимодействиями между ними. В случае ГПЦ структурные изменения могут быть связаны, во-первых, с изотермическим плавлением кристаллических доменов, что сопровождается ростом энталпии и энтропии, во-вторых, с релаксацией метастабильной стеклообразной структуры ГПЦ, которая, как показано в работе [19], сопровождается значительным уменьшением энталпии и энтропии.

Межмолекулярные взаимодействия ГПЦ с водой могут определяться как сольватацией макромолекул водой с образованием водородных связей между полимером и растворителем [1, 5], так и явлением “гидрофобной гидратации” самой воды [14]. Последняя заключается в уплотнении

структурь воды при проникновении в пустоты ее структуры неполярных молекул или их фрагментов. Неполярными фрагментами в случае ГПЦ могут являться метильные и метиленовые группы полимера. В результате происходит уменьшение межмолекулярных расстояний в воде, усиление взаимодействия ее молекул, возрастание экзотермического эффекта и уменьшение энтропии за счет дополнительного структурирования. По-видимому, взаимодействия обоих типов вносят вклад в отрицательное значение энталпии и энтропии смешения ГПЦ с водой. Преобладание того или другого вклада должно зависеть от концентрации системы и температуры. Именно с температурным плавлением уплотненной водной структуры вокруг гидрофобных фрагментов полимера связывают авторы работы [6] фазовое разделение системы ГПЦ–вода при повышении температуры.

На рис. 3 обращает на себя внимание практически линейный участок на концентрационной зависимости всех термодинамических функций смешения в области составов  $0.5 < \omega_2 < 0.8$ , т.е. в области существования анизотропной холестерической мезофазы ГПЦ–вода. Линейное изменение энталпии смешения с составом системы известно как в случае смесей низкомолекулярных жидкостей, так и для смесей аморфных полимеров с растворителем или друг с другом. Его связывают с аморфным расслаиванием компонентов системы [20, 21]. Для ЖК-систем подобная зависимость обнаружена впервые. Выяснение причин такого поведения требует проведения дополнительных экспериментальных исследований. Однако уже сейчас можно высказать некоторые общие соображения. Согласно сведениям, приведенным в работе [5], при 293–298 К концентрация возникновения полностью анизотропных опалесцирующих растворов (50–55% ГПЦ) соответствует примерно 18 молекулам воды на звено полимера. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению количества воды, приходящейся на звено ГПЦ. В результате при  $\omega_2 = 0.76$  мономерному звену соответствует лишь 6 молекул воды, т.е. ~2 молекулы воды на гидроксильную группу звена полимера. При этом ГПЦ и вода образуют устойчивые кристаллогидраты, сохраняющиеся и при повышенных температурах в области III фазовой диаграммы [5].

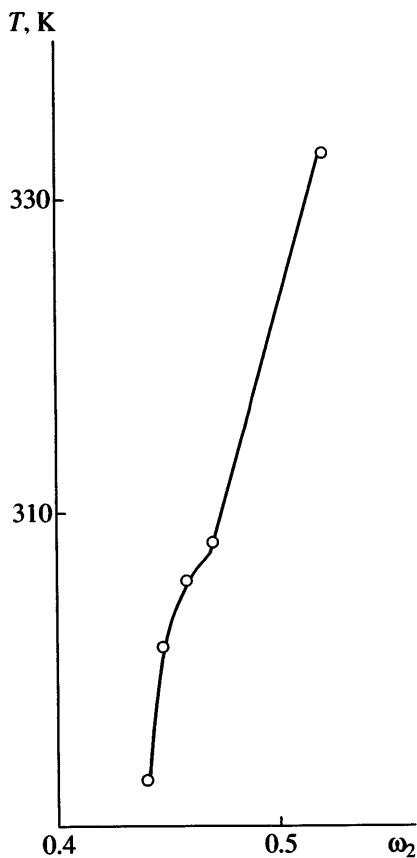


Рис. 4. Пограничная кривая системы ГПЦ–этанол.

В рассматриваемой области составов с ростом концентрации ГПЦ при комнатной температуре происходит, по данным ЯМР, локальное упорядочение молекул воды [22] и уменьшение шага надмолекулярной холестерической спиралей [1]. По-видимому, эти эффекты определяются энтропийными причинами и существенно не влияют на энталпию смешения. О слабом изменении энергии взаимодействия в системе в рассматриваемой области свидетельствуют, на наш взгляд, очень низкие, по данным [22], значения энталпии перехода из холестерической мезофазы в область IV в состояние кристаллосольваты ГПЦ в области V (рис. 2).

#### *Система ГПЦ–этанол*

Этанол, как и вода, способен образовывать водородные связи. Однако вода обладает развитой пространственной структурой, а в этаноле существуют короткие цепочечные агрегаты. При этом, если в воде неспецифические взаимодей-

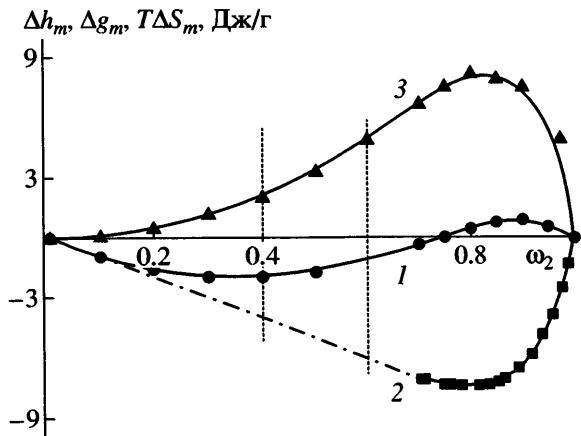


Рис. 5. Концентрационные зависимости энталпии  $\Delta h_m$  (1), энергии Гиббса  $\Delta g_m$  (2) и энтропии  $T\Delta S_m$  смешения ГПЦ с этанолом (3).

ствия составляют всего 7%, то в этаноле такие взаимодействия достигают 43% [14]. На рис. 4 приведен фрагмент фазовой диаграммы системы ГПЦ–этанол. Определенная пограничная кривая, отделяющая область изотропных растворов от анизотропных, удовлетворительно согласуется с литературными данными [1]. С повышением концентрации ГПЦ наблюдается переход к окрашенным анизотропным опалесцирующим растворам. Детально проследить изменение цвета растворов с ростом концентрации экспериментально не представлялось возможным, хотя хорошо известно, что в системе ГПЦ–этанол, как и в системе ГПЦ–вода, образуется холестерическая мезофаза [1]. В отличие от системы ГПЦ–вода растворы ГПЦ в этаноле не расслаиваются при нагревании в изученном диапазоне температур.

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость энталпии, энтропии и свободной энергии Гиббса смешения ГПЦ с этанолом, рассчитанные по данным о сорбции образцом ГПЦ паров этанола. Из сопоставления величин термодинамических функций смешения ГПЦ с этанолом с аналогичными функциями системы ГПЦ–вода можно выделить два отличия. Во-первых, зависимость  $\Delta h_m = f(\omega_2)$  системы ГПЦ–этанол является знакопеременной: в области концентрации полимера до  $\omega_2 = 0.75$  величины  $\Delta h_m$  отрицательны, в области более высоких концентраций – положительны. При этом значения тепловых эффектов оказываются по абсолютной величине в десятки раз ниже, чем в случае системы ГПЦ–вода. Во-вторых, в отличие от водных растворов ГПЦ, но по-

добно растворам аморфных неполярных гибкоцепных полимеров [12], общая энтропия смешения  $T\Delta S_m$  растворов ГПЦ в этаноле положительна во всей области составов.

Интегральные термодинамические функции смешения для системы ГПЦ–этанол подвержены влиянию тех же факторов, что и рассмотренные выше для водных растворов ГПЦ за исключением сольвофобных эффектов, которые для этанола не характерны из-за отсутствия развитой пространственной сетки H-связей и значительной доли неспецифических взаимодействий. По-видимому, это обстоятельство является решающим для столь существенных различий в величинах и знаках энталпии и энтропии смешения. Если, как было отмечено выше, растворение ГПЦ в воде носит энталпийный характер, то растворение ГПЦ в этаноле обусловлено в основном увеличением энтропии системы. Происходит разупорядочение полимера при проникновении молекул растворителя в его ЖК-структуру. Поскольку для эфиров целлюлозы характерно заметное повышение гибкости цепи с ростом температуры [23], вероятно, данный фактор также способствует переходу растворов ГПЦ в этаноле из анизотропного ЖК-состояния в состояние изотропной жидкости при нагревании. Кривые на рис. 5 в диапазоне составов  $0.4 < \omega_2 < 0.6$  включают прямолинейный участок. Из сопоставления с рис. 4 следует, что при 298 К и  $\omega_2 \sim 0.4$  в растворах ГПЦ начинают образовываться жидкие кристаллы. Следовательно, горизонтальный участок кривых рис. 5, как и для системы ГПЦ–вода, может быть связан с возникновением жидких кристаллов в растворах.

Из полученных данных следует, что растворение ГПЦ в этаноле обусловлено в основном увеличением энтропии системы, т.е. определяется разупорядочением полимера, происходящим при проникновении молекул растворителя в его структуру. Таким образом, замена атома водорода на группу  $C_2H_5$  в молекулах растворителя при переходе от воды к этанолу меняет механизм растворения ГПЦ с энергетического на энтропийный. Это связано, по-видимому, с тем, что молекулы этанола из-за наличия этильного радикала образуют меньше водородных связей как с полимером, так и с соседними молекулами растворителя.

Авторы благодарят Л.К. Голову за внимание к работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. Gray D.G. // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. 1983. V. 37. P. 179.
3. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
4. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
5. Fisher H., Murray M., Keller A., Odell J.A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 23. P. 4624.
6. Fortin S., Charlet G. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2286.
7. Shimura K., White J.L., Feller J.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2165.
8. Charlet G., Gray D.G. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 33.
9. Вайсбергер М., Проксаэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
10. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
11. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
12. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
13. Тагер А.А., Домбек Ж. // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 1. С. 69.
14. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
15. Капустин А.П. Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
16. Тагер А.А., Сафонов А.П., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
17. Тагер А.А., Сафонов А.П., Шарина С.В., Галаев И.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 529.

18. Сафронов А.П., Суворова А.И., Королева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 275.
19. Safronov A.P., Adamova L.V. // Polymer. 2002. V. 43. № 10. P. 2653.
20. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Термодинамика смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970.
21. Tager A.A., Bessonov Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2383.
22. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
23. Guido S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4530.

## Thermodynamics of Liquid-Crystalline Solutions of Hydroxypropyl Cellulose in Water and Ethanol

S. A. Vshivkov<sup>a</sup>, L. V. Adamova<sup>a</sup>, E. V. Rusinova<sup>a</sup>,  
A. P. Safronov<sup>a</sup>, V. E. Dreval<sup>b</sup>, and A. G. Galyas<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ural State University,  
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

<sup>b</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

**Abstract**—Phase diagrams were constructed and comprehensive thermodynamic analysis was performed for hydroxypropyl cellulose–water and hydroxypropyl cellulose–ethanol systems with the use of the static sorption, calorimetry, cloud-point, polarization microscopy, and X-ray diffraction analysis techniques and the measurement of transmitted polarized light intensity. The concentration dependences of the enthalpy, entropy, and Gibbs energy of the formation of liquid-crystalline phases in the systems were determined. It was found that the formation of liquid-crystalline solutions of hydroxypropyl cellulose in water is associated with the energy term of interaction between the components and that in ethanol solutions is due to changes in combinatorial entropy.