

УДК 541.64:536.7:532.72

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ И ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ¹

© 2007 г. С. А. Вшивков*, Е. В. Русинова*, Л. И. Куценко**

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

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 24.05.2006 г.

Принята в печать 27.12.2006 г.

Методом точек помутнения, поляризационной микроскопии и с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки изучены фазовые ЖК-переходы в смесях цианэтилцеллюзы и гидроксипропилцеллюзы с различными растворителями. С уменьшением полярности среды и увеличением ММ полимера пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, смещаются в область более разбавленных растворов.

Жидкие кристаллы играют огромную роль в науке и технике [1–11]. Исследования структуры и свойств веществ, находящихся в ЖК-состоянии, начались с конца XIX века. Большая их часть касалась низкомолекулярных систем. Затем внимание исследователей привлекли высокомолекулярные ЖК-системы. Высокая способность этих соединений к самоорганизации, а также к образованию различных супрамолекулярных структур представляет значительный интерес для создания новых материалов. Благодаря своей способности легко ориентироваться во внешних полях эти системы широко используются и для получения высокомодульных волокон путем переработки ЖК-растворов и расплавов. Для осознанного регулирования этих процессов необходимо знание фазовых диаграмм перерабатываемых систем.

ЖК-состояние в растворах и расплавах производных целлюлозы было обнаружено в 80-е годы [12]. Ряд исследований структуры молекул целлюлозы и ее производных показал, что они имеют жесткую спиральную конформацию в упорядоченных областях, которая стабилизируется как внутримолекулярными водородными связями, так и дисперсионным и диполь-дипольным взаи-

модействием. Если при растворении указанных полимеров внутримолекулярные связи сохраняются, то молекулы остаются жесткоцепными и, следовательно, способны упорядочиваться и образовывать мезофазы. Если же при растворении внутримолекулярные связи разрушаются, то цепи становятся гибкими и, как следствие, перестают упорядочиваться. Поэтому для реализации ЖК-состояния растворов целлюлозы и ее производных используют растворители, которые разрывают только межмолекулярные Н-связи (ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксан, хлорированные углеводороды). Фазовые диаграммы растворов производных целлюлозы приведены в работах [12, 13].

Цель настоящей работы – изучение фазовых ЖК-переходов растворов гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) и цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) в низкомолекулярных жидкостях различного химического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образец ЦЭЦ со степенью замещения 2.6 и степенью полимеризации 300 ($M_w = 1.9 \times 10^5$), а также образцы ГПЦ марки “Klucel” со степенью замещения 3 и с $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1), 1.4×10^5 (ГПЦ-2) и 1.15×10^6 (ГПЦ-3).

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

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

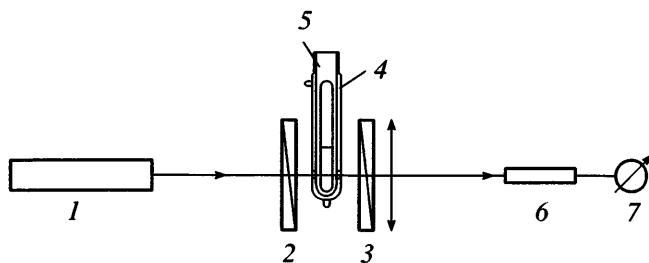


Рис. 1. Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: 1 – гелий-неоновый лазер ЛГН-105, 2 – поляризатор, 3 – анализатор, 4 – термостатирующая рубашка, 5 – ампула с раствором, 6 – фотодиод ФД-26 К, 7 – микроамперметр М-2000.

В качестве растворителей использовали ДМАА, ДМФА, уксусную кислоту и этанол квалификации х.ч., а также смесь трифтормукусной кислоты (ТФУК) с метиленхлоридом в соотношении 1 : 1 мас. ч. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [14], которые определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22.

Растворы полимеров в диапазоне концентраций 1–55% готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 350–370 К. Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [15], согласно которому за температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Скорость охлаждения растворов составляла 12 К/ч. Наблюданное помутнение было обратимым.

Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационных микроскопов "Polam-112" и "Olympus BX 51". Обнаруженная в скрещенных поляроидах радужная окраска изученных систем свидетельствовала об их анизотропном фазовом состоянии.

Для определения типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку, схема которой приведена на рис. 1. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным при повышенной температуре раствором полимера, температуру которого понижали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора составляла ~5 мм) пропускали луч света

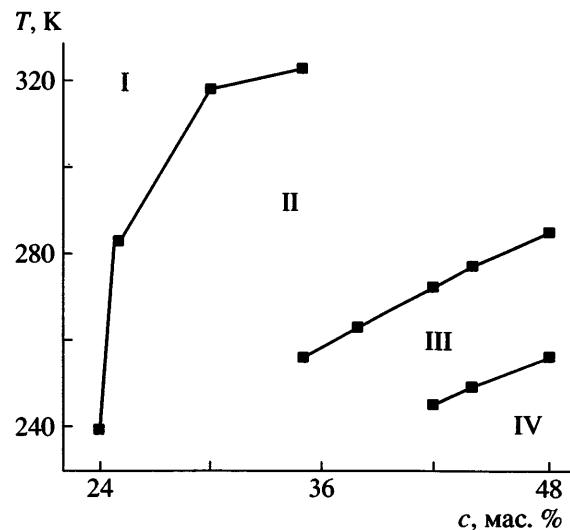


Рис. 2. Пограничная кривая системы ЦЭЦ–(ТФУК–метиленхлорид), отделяющая изотропные растворы (I) от анизотропных (II–IV). Окраска растворов в рассеянном свете: I – коричневая, II – зеленая, III – синяя, IV – черная.

от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен и изотропен, интенсивность прошедшего света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном охлаждением, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотодиода. Это указывает на анизотропный характер образующейся фазы, т.е. на фазовый ЖК-переход.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены пограничные кривые растворов ЦЭЦ в смеси ТФУК : метиленхлорид (1 : 1 мас. ч.), в ДМФА и ДМАА – растворителях, обладающих разной полярностью. Для системы ЦЭЦ–(ТФУК : метиленхлорид) обнаружено (рис. 2), что в диапазоне составов 1–24% растворы ЦЭЦ имеют темно-коричневую окраску в проходящем и рассеянном свете при неполяризованном падающем. При дальнейшем увеличении концентрации растворы сохраняют темно-коричневую окраску в проходящем свете. В рассеянном свете их окраска меняется, с повышением концентрации ЦЭЦ наблюдаются следующие цветовые переходы: темно-коричневый → зеленый → синий → черный. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [12]. Обнаруженная при неполяризованном падающем свете радужная окраска растворов ЦЭЦ типична для холестерических жидкокристаллических кри-

сталлов [11]. Наблюдаемый переход цветов свидетельствует об уменьшении длины волны рассеиваемого растворами света и может быть связан с уменьшением шага холестерической

спирали при увеличении концентрации полимера в растворе, описанном в работе [12].

Ниже представлены дипольные моменты [16] молекул использованных растворителей.

| Растворитель | Метиленхлорид | ТФУК | ДМФА | ДМАА | Этанол | Уксусная кислота |
|--------------|---------------|------|------|------|--------|------------------|
| μ, D | 1.59 | 2.28 | 3.86 | 3.81 | 1.69 | 1.74 |

Рассчитанный дипольный момент μ смеси ТФУК–метиленхлорид составил ~ 1.94 Д. Из сопоставления этих данных и рис. 3 следует, что увеличение полярности молекул растворителей вызывает существенное смещение пограничных кривых в область более высоких концентраций ЦЭЦ и более низких температур. По-видимому, с ростом полярности растворителя в большей степени разрушаются межмолекулярные связи макромолекул полимера, что приводит к уменьшению их способности к образованию ЖК-порядка в растворах. Молекулы ДМАА и ДМФА обладают практически одинаковой полярностью, и положение пограничных кривых растворов ЦЭЦ в этих растворителях отличается незначительно.

На рис. 4 приведены пограничные кривые систем ГПЦ–растворители. Видно, что для систем

ГПЦ–этанол и ГПЦ–ДМАА с повышением ММ полимера пограничные кривые смещаются в область меньших концентраций. Это согласуется с существующими теоретическими положениями [1]. Так, согласно Flory [17], критическая концентрация полимера Φ_2^* , выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связано с асимметрией макромолекул x следующим соотношением:

$$\Phi_2^* = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right),$$

где x – отношение длины молекулы к ее диаметру. С увеличением ММ полимера степень анизометрии макромолекулы возрастает, что приводит к уменьшению Φ_2^* .

Из сопоставления данных рис. 3 и 4 следует, что в растворах ЦЭЦ в ДМАА жидкокристаллическая фаза образуется при более высокой температуре,

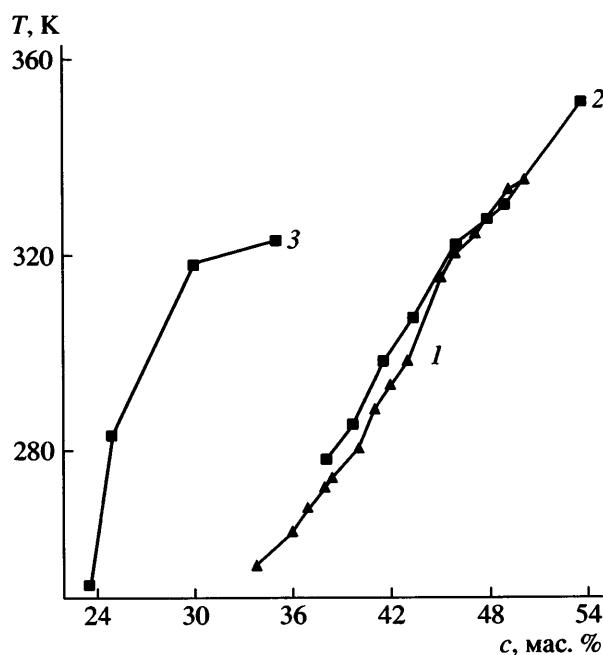


Рис. 3. Пограничные кривые растворов ЦЭЦ в ДМФА (1), ДМАА (2) и в смеси ТФУК–метиленхлорид (3).

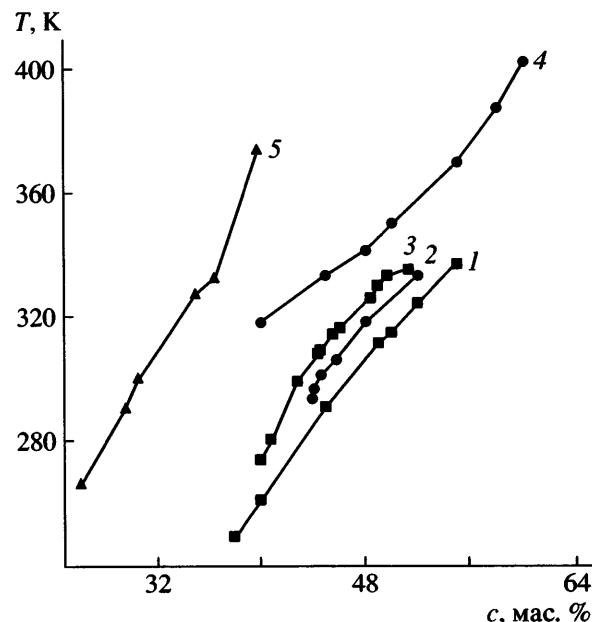


Рис. 4. Пограничные кривые систем ГПЦ-1–ДМАА (1), ГПЦ-1–этанол (2), ГПЦ-3–ДМАА (3), ГПЦ-2–этанол (4) и ГПЦ-2–уксусная кислота (5).

чем в растворах образца ГПЦ с более высокой ММ. Это может быть обусловлено различным химическим строением макромолекул. Группы НО гидроксипропильных заместителей в звеньях макромолекул ГПЦ способны взаимодействовать с молекулами ДМАА, образуя водородные связи с участием атомов водорода и неподеленных электронных пар атомов азота и кислорода [16]. Замена групп НО звеньев макромолекул целлюлозы на цианэтильные группы в ЦЭЦ приводит к уменьшению способности макромолекул образовывать водородные связи с молекулами ДМАА, т.е. к ухудшению взаимодействия с растворителем. Это и вызывает повышение температуры и уменьшение концентрации, при которой возникает ЖК-фаза в растворах ЦЭЦ. Для растворов одного и того же образца ГПЦ (рис. 4, кривые 1 и 2) увеличение полярности растворителя при переходе от этанола к ДМАА вызывает, как и для растворов ЦЭЦ, смещение пограничной кривой к более низким температурам и более высоким концентрациям полимера. Исключение составляют пограничные кривые ГПЦ-2-уксусная кислота и ГПЦ-2-этанол. Молекулы указанных растворителей обладают близкими дипольными моментами, однако положение пограничных кривых существенно отличается. Возможно, это связано с тем, что в данных растворах образуются жидкие кристаллы различного типа.

Авторы благодарят В.Г. Куличихина (ИНХС РАН) за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Блюминейн А. Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Медицина, 1985.
- Жидкие кристаллы / Под ред. Жданова С.И. М.: Химия, 1979.
- Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидкких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
- Волохина А.В., Годовский Ю.К., Кудрявцев Г.И. Жидкокристаллические полимеры. М.: Химия, 1988.
- Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Мир, 1981.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Де Жен П. Физика жидкких кристаллов. М.: Мир, 1977.
- Шибаев В.П., Бобровский А.Ю., Бойко Н.И. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2205.
- Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 3. С. 527.
- Капустин А.П. Экспериментальные методы исследования жидкких кристаллов. М.: Наука, 1978.
- Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
- Волкова Л.А., Куценко Л.И., Кулакова О.М., Мельцер Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 27.
- Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
- Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.
- Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.

Phase Transitions in Solutions of Hydroxypropyl Cellulose and Cyanoethyl Cellulose

S. A. Vshivkov^a, E. V. Rusinova^a, and L. I. Kutsenko^b

^a Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—LC phase transitions in mixtures of cyanoethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose with different solvents have been studied by the cloud point and polarization microscopy methods and polarization photoelectric measurements. It has been found that, as the medium polarity is decreased and the molecular mass of a polymer is increased, boundary curves delimiting the regions of isotropic and anisotropic solutions shift to the region of lower concentrations.