

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 1, с. 3–8

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:539.199:536.7:547.458.82

САМООРГАНИЗАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ И ФАЗОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

© 2011 г. С. А. Вшивков*, А. Г. Галяс*, Л. И. Куценко**,
И. С. Тюкова*, Т. В. Терзиян*, А. В. Шепетун*

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

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

Поступила в редакцию 07.04.2010 г.

Принята в печать 23.08.2010 г.

Методами точек помутнения, поляризационной микроскопии, спектра мутности, динамического рассеяния света и с помощью поляризационной фотоэлектрической установки построены фазовые диаграммы систем гидроксипропилцеллюлоза–этанол, гидроксипропилцеллюлоза–вода и цианэтилцеллюлоза–ДМАА, определены области существования изотропных и анизотропных фаз, размеры макромолекул и супрамолекулярных частиц в широком диапазоне составов. Показано, что образование ЖК-фаз при повышении концентрации полимера вызвано значительным увеличением размеров супрамолекулярных частиц.

В приоритетном направлении науки и техники “Индустрия наносистем и материалов”, а также в критической технологии “Нанотехнологии и наноматериалы” важное место уделяется исследованию молекулярных и супрамолекулярных систем. Это междисциплинарное направление включает разработку и изучение свойств структур, состоящих из нескольких молекул, связанных в единую систему относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Важной конкретной задачей в данной области является исследование процесса самосборки супрамолекулярных систем. К ним относятся растворы жесткоцепных полимеров, молекулы которых диаметром в несколько ангстрем и длиной в несколько сотен ангстрем способны к самоорганизации, приводящей к возникновению ЖК-фаз. Теоре-

тический анализ таких систем был сделан еще в 50-е годы XX века лауреатом Нобелевской премии, профессором П. Флори, который предложил для них вид фазовой диаграммы [1]. К настоящему времени фазовые диаграммы некоторых ЖК-систем построены. Так, варианты фазовых диаграмм систем гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ)–вода, ГПЦ–этанол и т.д. представлены в работах [2–5]. Однако сведения о процессе сборки наноразмерных молекул, приводящей к возникновению ЖК-фазы, отсутствуют. Цель настоящей работы – исследование структуры и фазовых переходов растворов гидроксипропилцеллюлозы и цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ГПЦ марки Klucel-JF фирмы “Hercules” со степенью замещения $\alpha = 3$ и $M_w = 9.5 \times 10^4$; гидроксипропилцеллюлозу (ГЭЦ) марки Natrosol 250 ННХ Pham производства фирмы “Hercules” с $\alpha = 2.5$ и $M_n = 4.5 \times 10^5$; ЦЭЦ с $\alpha = 2.6$ и $M_w = 9 \times 10^4$. Цианэтилцеллюлозу получали следующим образом: хлопковый линтер обрабатывали 18%-ным раствором NaOH при 20°C

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (код проекта АВЦП 2.1.1/1535 “Развитие научного потенциала высшей школы”) и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (проект НК-43П(4), Госконтракт П330 от 28.07.2009 г.).

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

Диаметр рассеивающих свет частиц в разбавленных растворах, сегменты Куна и контурная длина макромолекул эфиров целлюлозы

Раствор	ω_2	D , нм	A_K , нм	L , нм
ЦЭЦ–ДМАА	0.0055	16	~20	156
ГПЦ–этанол	0.0055	17	21.4 [1]	152
ГЭЦ–вода	0.005	14	16 [1]	920

в течение 2 ч (модуль 1:20), отжимали до 3–4-кратного веса, взрыхляли. Полученный продукт обрабатывали при перемешивании акрилонитрилом в количестве 20 молей на глюкозное звено при 35°C в течение 3 ч. Реакционную массу, охлажденную до 5°C, разбавляли ацетоном, нейтрализовали 15%-ным спиртовым раствором уксусной кислоты, многократно промывали водой, затем экстрагировали спиртом в аппарате Со-склета в течение 10 ч. Полученный эфир сушили при 50°C в вакуумном шкафу. Степень замещения ЦЭЦ рассчитывали по процентному содержанию азота, определенному методом Кьельдаля.

Растворителями служили этанол, ДМАА (х.ч.) и бидистиллированная вода. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [6], которые определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение месяца при 343 К (в этаноле и ДМАА) и при 293 К (в воде).

Температуру фазового перехода находили методом точек помутнения (метод Алексева) [7]. Скорость охлаждения растворов составляла 12 град/ч. Наблюдаемое помутнение было обратимым. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа “Olympus BX-5”. Обнаруженная в скрещенных поляроидах радужная окраска систем свидетельствовала об их анизотропном фазовом состоянии. Для определения типа фазового перехода в растворах применяли поляризационно-фотоэлектрическую установку [8]. 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 He–Ne лазера ЛГН-105. Для изотропного раствора интенсивность прошедшего света равна нулю. Наблюдаемый при охлаждении раствора или при увеличении концентрации полимера в растворе рост интенсивности светопропускания указывал на анизотропный характер образующейся фазы, т.е. на фазовый ЖК-переход.

Размеры рассеивающих свет частиц в разбавленных растворах эфиров целлюлозы определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии светорассеяния (динамического светорассе-

яния) [9, 10] с помощью прибора “Brookhaven 90 Plus/BI-MAS”. Источником света служил твердотельный лазер с длиной волны $\lambda = 656$ нм. В этом методе определяют временную корреляцию фотонов-электронов, полученных в результате фотоэффекта при регистрации рассеянного света фотоэлектронным умножителем. Для оценки таких корреляций фототока используют автокорреляционную функцию фототока $C_i(\tau)$.

$$C_i(\tau) = \langle i(t)i(t+\tau) \rangle = e^2 \langle W^{(i)}(t) \times W^{(i)}(t+\tau) \rangle,$$

где $W^{(i)}(t)$ – вероятность фотоэмиссии электрона за единицу времени и τ – временной интервал между измерениями фототока.

Функция $C_i(\tau)$ имеет наглядную интерпретацию, она пропорциональна вероятности того, что во время $(t + \tau)$ появится фотоимпульс, если во время t он был зафиксирован. Автокорреляционная функция фототока записывается как

$$C_i(\tau) = A_1 + \langle i \rangle^2 + \langle i \rangle^2 \exp(-2\Gamma\tau)$$

Здесь A_1 – выходной шум, $(\langle i \rangle)^2$ – величина фототока, $\langle i \rangle^2 \exp(-2\Gamma\tau)$ – экспоненциальная составляющая с фактором 2Γ , соответствующим оптическому спектру рассеянного света. Для монодисперсных систем $\Gamma = DK^2$, где D – коэффициент диффузии частицы, $|K| = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ – волновой вектор рассеяния, n – показатель преломления среды, λ – длина волны света. По соотношению Эйнштейна–Стокса $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ рассчитывали гидродинамический радиус r частицы (T – температура, k – константа Больцмана, η – вязкость среды).

Размеры супрамолекулярных частиц r_w в умеренно концентрированных и концентрированных растворах рассчитывали с помощью метода спектра мутности, предложенного Heller с сотрудниками [11–13] и развитого В.И. Клеиним с сотрудниками [14]. Оптическую плотность A растворов определяли с помощью спектрофотометра КФК-3. В основе метода находится уравнение Ангстрема $A \sim \lambda^{-n}$, в котором λ – длина волны света, проходящего через раствор, n – сложная функция, зависящая от относительного показателя преломления раствора $m_{\text{отн}}$ и коэффициента α , связанного с размерами рассеивающих свет частиц

$$n = -\frac{d \ln D}{d \ln \lambda}$$

Строили графики зависимости $\ln A - \ln \lambda$ для каждого раствора, по наклону прямой находили значение n . Относительный показатель преломления рассчитывали по уравнению $m_{\text{отн}} = n_{\text{дпол}}/n_{\text{др}}$, где $n_{\text{дпол}}$ и $n_{\text{др}}$ – показатели преломле-

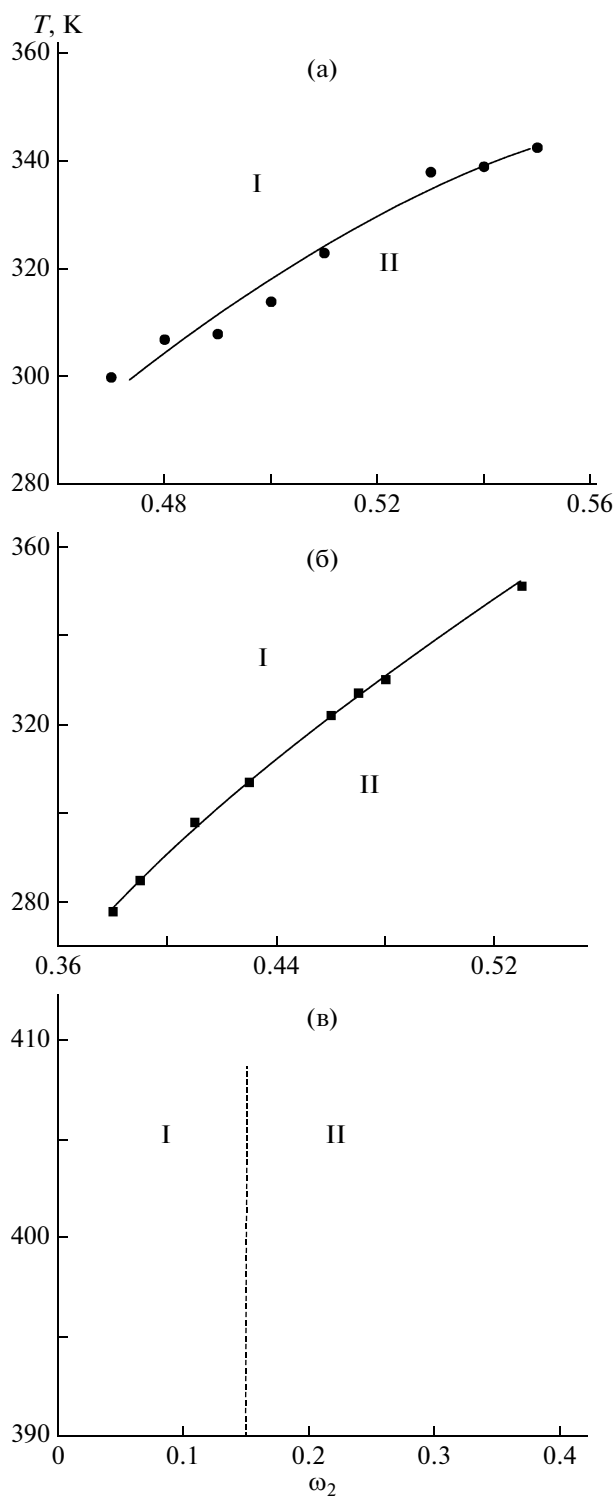


Рис. 1. Диаграммы фазовых состояний систем ГПЦ–этанол (а), ЦЭЦ–ДМАА (б), ГЭЦ–вода (в). I, II – изотропная и анизотропная области соответственно.

ния полимера и растворителя соответственно, взятые из литературных данных [14]. По таблицам [16] определяли значения параметра α для

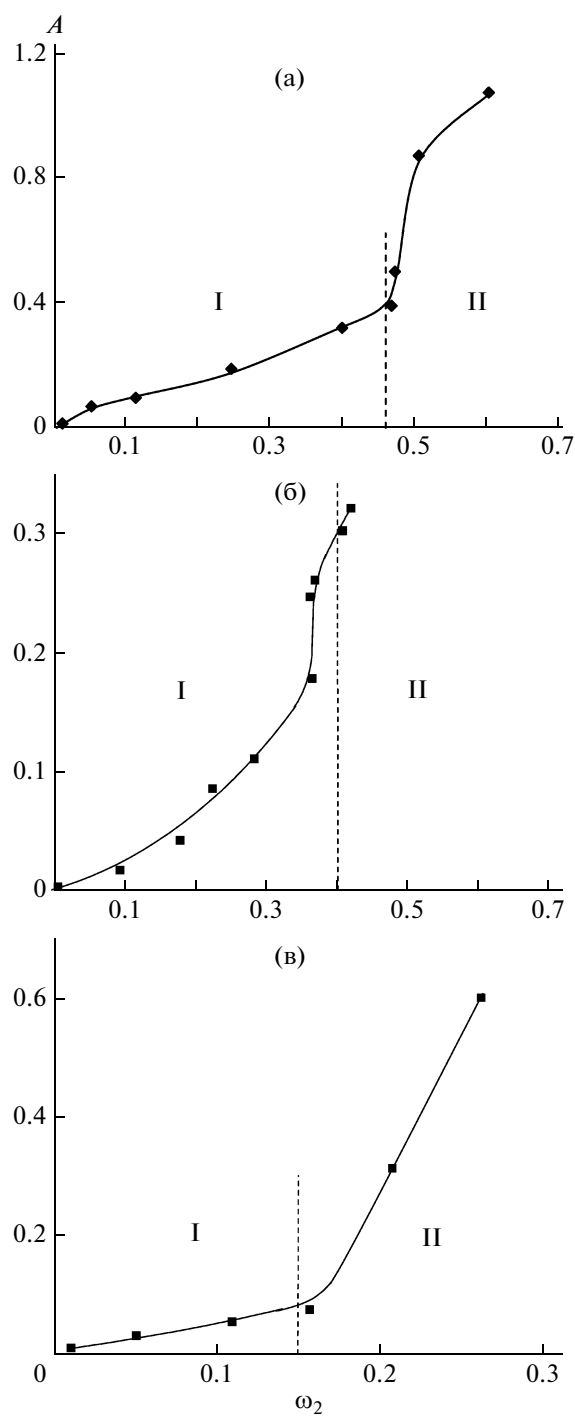


Рис. 2. Концентрационные зависимости оптической плотности для систем ГПЦ–этанол (а), ЦЭЦ–ДМАА (б), ГЭЦ–вода. $\lambda = 490$ нм, $T = 298$ К.

найденных величин $m_{отн}$ и n . Параметр α связан со средневзвешенным радиусом рассеивающих свет частиц \bar{r}_w выражением $\alpha = \frac{2\pi\bar{r}_w}{\lambda_{ср}}$. В этом выражении $\lambda_{ср}$ – длина волны проходящего в среде раствора

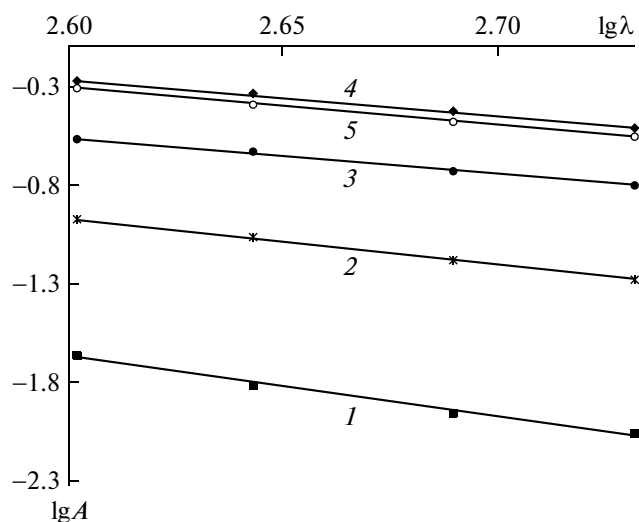


Рис. 3. Типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны для растворов ГПЦ в этаноле. $\omega_{\text{ГПЦ}} = 0.01$ (1), 0.05 (2), 0.11 (3), 0.25 (4) и 0.40 (5).

света $\bar{\lambda}_{\text{ср}} = \lambda_{\text{ср}}/n_{\text{др}}$ ($\lambda_{\text{ср}}$ — длина волны света в вакууме, отвечающая середине линейного участка графика $\ln A - \ln \lambda$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для систем ЦЭЦ–ДМАА, ГПЦ–этанол и ГЭЦ–вода приведены пограничные кривые, отделяющие изотропные области от анизотропных. Пограничные кривые для растворов ГПЦ и ЦЭЦ удовлетворительно соотносятся с литературными данными [2, 3], согласно которым в анизотропных растворах ГПЦ образуются жидкие кристаллы холестерического типа. Водные растворы ГЭЦ в диапазоне составов $0 < \omega_2 < 0.15$ изотропны, а при $\omega_2 > 0.15$ — анизотропны.

Концентрационные зависимости оптической плотности A данных систем представлены на рис. 2. Видно, что с повышением концентрации оптическая плотность возрастает. Это свидетельствует о процессе структурообразования в системах и проявляется в увеличении размеров рассеивающих свет частиц r_w . Как следует из сопоставления с фазовыми диаграммами, наиболее резкий рост A наблюдается при образовании ЖК-фаз. Аналогичные результаты были получены в работе [15], авторы которой обнаружили для систем поли- γ -бензил- L -глутамат (ПБГ)–дихлоруксусная кислота и ПБГ–ДМФА увеличение избыточного светорассеяния растворов с повышением концентрации полимера. Авторы работы [15] связывают данное явление с приближением системы к концентрации перехода в анизотропное состояние и с фазовым превращением, причем в этой

работе указывается, что переход в ЖК-состояние подготавливается в изотропном растворе в основном у полимеров, макромолекулы которых имеют конформацию стержня или спирали. В рассматриваемой работе были рассчитаны размеры флуктуаций концентрации и анизотропии, однако размеры рассеивающих свет частиц определены не были.

Необходимые для расчета r_w типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны для системы ГПЦ–этанол представлены на рис. 3. Аналогичные данные получены для систем ЦЭЦ–ДМАА и ГЭЦ–вода. Наблюдается уменьшение параметра A с ростом длины волны, что согласуется с уравнением Ангстрема $A \sim \lambda^{-n}$ [14]. Поскольку литературные данные о показателях преломления $n_{\text{дГПЦ}}$ и $n_{\text{дЦЭЦ}}$ отсутствовали, они были рассчитаны методом Фогеля [16]. Согласно Фогелю, молекулярная рефракция полимера $MR = n_{\text{дполимер}} m$, где m — молекулярная масса звена, $n_{\text{дполимер}}$ — показатель преломления полимера. В литературе [16] приведены следующие групповые вклады в молекулярную рефракцию для $\lambda = 589$ нм: $R_{\text{СН}_3} = 17.66$, $R_{\text{СН}_2} = 20.64$, $R_{\text{СН}} = 23.49$, $R_{\text{Оацетальный}} = 22.99$, $R_{\text{ОНвторичный}} = 23.95$, $R_{\text{Оэфир}} = 23.18$, $R_{\text{СН}} = 36.67$. Рассчитанные по этим данным молекулярные рефракции MR и показатели преломления $n_d = MR/m$ составили 510.83 и 1.52 для ГПЦ; 487.46 и 1.519 для ЦЭЦ. Полученные значения n_d удовлетворительно согласуются с показателями преломления эфиров целлюлозы [17] при 294 К: 1.54 (ацетат целлюлозы, частично омыленный), 1.501 (нитроцеллюлоза) 1.47–1.52 (бензилцеллюлоза), 1.479 (этилцеллюлоза), 1.497 (метилцеллюлоза, при 298 К). Литературное значение n_d для ГЭЦ равно 1.534 [18].

Концентрационные зависимости рассчитанных размеров рассеивающих свет частиц приведены на рис. 4. Видно, что с повышением концентрации полимера радиус частиц увеличивается с 70 до 1200 нм. Наиболее резкий рост размера частиц наблюдается при образовании ЖК-фазы. Следует отметить, что для всех систем в диапазоне концентраций $0.1 < \omega_2 < 0.4$ размер частиц практически не изменяется. Очевидно, что эти крупные частицы состоят из большого числа макромолекул.

Для определения молекулярных параметров полимеров в разбавленных растворах использовали метод динамического рассеяния света, позволяющий рассчитывать размер рассеивающих свет частиц по их коэффициентам диффузии. Результаты приведены в таблице. Там же представлены литературные данные о величине сегмента Куна данных макромолекул [2]. В таблице также даны

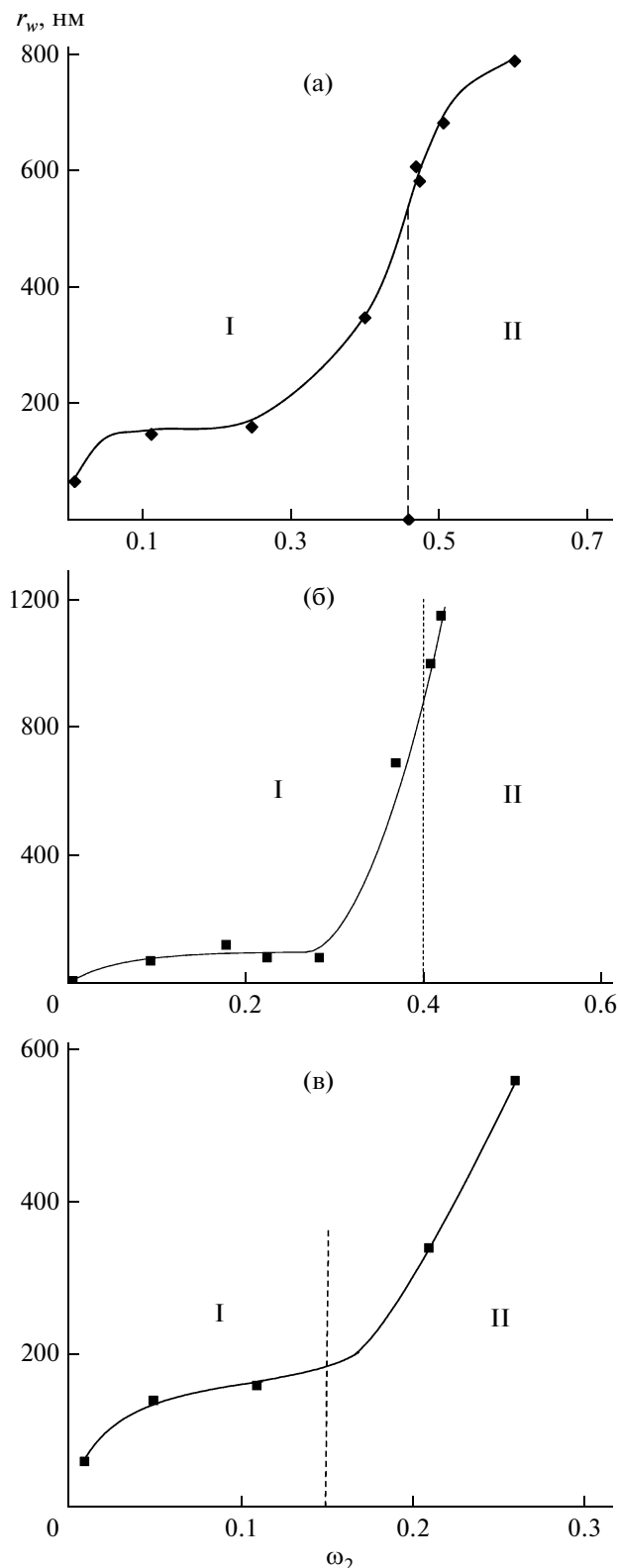


Рис. 4. Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц систем ГПЦ–этанол (а), ЦЭЦ–ДМАА (б), ГЭЦ–вода. I, II – изотропная и анизотропная области соответственно.

рассчитанные величины контурной длины макромолекул. Расчет проводили по уравнению $L = nl$, где l – длина целлобиозного остатка, равная 1.03 нм [2], n – число целлобиозных остатков в макромолекуле. Из полученных результатов следует, что макромолекулы ГПЦ и ЦЭЦ содержат примерно 7–8 сегментов Куна, а макромолекулы ГЭЦ – 58 сегментов. Из соотношения L и размера сегментов Куна следует, что макромолекулы ГПЦ и ЦЭЦ в разбавленных растворах более вероятно имеют конформацию стержня, а макромолекулы ГЭЦ – конформацию клубка с размером $(h^2)^{1/2}$. Размер клубка находили по уравнению $(h^2) = NA^2$ [19], где A – сегмент Куна, N – число сегментов в макромолекуле. Полученная величина $(h^2)^{1/2}$ составила 120 нм.

Совокупность данных о размерах рассеивающих свет частиц свидетельствует о том, что в разбавленных растворах ГЭЦ существуют супрамолекулярные частицы, состоящие из нескольких макромолекул. При повышении концентрации полимера до $\omega_2 = 0.05–0.08$ размер частиц увеличивается в 8–10 раз, а в диапазоне концентраций $0.1 < \omega_2 < 0.25$ практически не меняется. Это характерно для всех трех изученных систем. Наиболее резкое возрастание размеров надмолекулярных частиц (более чем в 40–50 раз) наблюдается при образовании ЖК-фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 234. P. 73.
2. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
3. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
4. Вишнев С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В., Сафонов А.П., Древаль В.Е., Галяс А.Г. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 867.
5. Вишнев С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1141.
6. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
7. Вишнев С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
8. Вишнев С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870.
9. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York, 1976.
10. Chu B. Laser Light Scattering. New York : 1974.
11. Heller W., Bhathagar H.L., Nakagaki M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1163.
12. Heller W., Pangonis W.L. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 3. P. 498.

13. *Heller W.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 9. P. 2700.
14. *Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
15. *Коневец В.И., Андреева В.М., Тагер А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 959.
16. *Ван-Кревелен А.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
17. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
18. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1–3.
19. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.