

УДК 541.64:539.2.547.458.82

ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

© 2011 г. О. А. Ханчич*, С. А. Кузнецова**

*Российский государственный университет туризма и сервиса
141221 Московская обл., Пушкинский район, п. Черкизово, ул. Главная, 99

**Учреждение Российской академии наук Институт химии и
химической технологии Сибирского отделения РАН
660036 Красноярск, Академгородок

Поступила в редакцию 02.08.2010 г.

Принята в печать 02.11.2010 г.

Оптическими методами исследованы температурно-концентрационные условия образования и области существования ЖК-фазы в концентрированных растворах метилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, диацетата и триацетата целлюлозы в трифторуксусной кислоте. Показано, что тип анизотропных структур во многом определяется шагом закручивания холестерической спирали. Обнаружено увеличение прочности ацетатных пленок, соответствующее максимальному значению оптической анизотропии в двухфазной области перехода растворов ацетатов целлюлозы в ЖК-фазу.

Исследование ЖК-состояния эфиров целлюлозы имеет большое научное и практическое значение, так как позволяет установить общие закономерности фазовых переходов в полимерах, различающихся по жесткости цепи, и использовать явление перехода в мезофазу для получения высокопрочных волокон и пленок [1–3]. Впервые о лиотропном мезоморфизме растворов производных целлюлозы было сообщено в работах [4, 5] и к настоящему времени для большого числа таких систем определены условия, при которых образуется ЖК-фаза. Установлены зависимости критической концентрации от температуры, типа растворителя и природы полимера [6–10] и показано, что ЖК-растворы производных целлюлозы относятся к холестерическому типу жидких кристаллов [1]. Это представляется вполне закономерным, учитывая хиральность глюкопиранозного цикла [11, с. 627].

Цель настоящей работы – исследование влияния концентрации и температуры на изменение надмолекулярной структуры при образовании ЖК-фазы в концентрированных растворах производных целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили простые и сложные эфиры целлюлозы: метилцеллюлоза (МЦ) с содержанием групп OCH_3 28%, степень

полимеризации 245; гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ), содержащая 25% групп OCH_3 и 10% групп OCH_2 , степень полимеризации 248; диацетат (ДАЦ) и триацетат (ТАЦ) целлюлозы с 55.5 и 61.16% связанной CH_3COOH , степень полимеризации 225 и 234. Растворы производных целлюлозы готовили добавлением трифторуксусной кислоты (ТФУК) к навеске эфира целлюлозы при перемешивании. Удельная вязкость 0.2%-ных растворов указанных полимеров находилась в интервале 0.35–0.50. Применение в качестве растворителя ТФУК интересно тем, что ЖК-состояние образуется при сравнительно более низких концентрациях, чем в других растворителях. Это позволяет получать ЖК-растворы с пониженной вязкостью (по сравнению с другими растворителями), которые можно перерабатывать в волокна и пленки. В то же время сложность исследования образцов производных целлюлозы в ТФУК заключается в том, что в данных системах во времени идут два процесса, прямо противоположно влияющих на оптические свойства образцов. В частности, на рассеяние и отражение видимого света влияет частичное испарение легколетучего растворителя и соответственно увеличение концентрации, возможна также деструкция полимера, приводящая к уменьшению ММ. В связи с этим структурные исследования, связанные с изучением влияния концентрации полимера на свойства образцов, проводили на свежеприготовленных растворах после их предварительного прогревания, контроль за постоянством ММ осу-

E-mail: khanol@yandex.ru (Ханчич Олег Алексеевич).

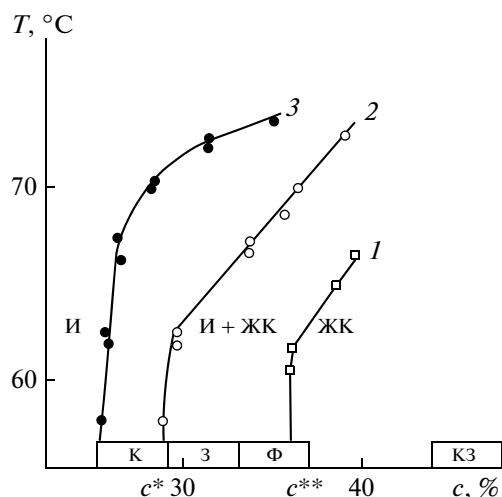


Рис. 1. Зависимость критической концентрации перехода растворов ДАЦ и МЦ из изотропного в ЖК-состояние от температуры: 1, 2 – границы двухфазной области системы ДАЦ–ТФУК, 3 – граница перехода раствора МЦ в ТФУК в ЖК-состояние. Цвет, наблюдаемый в ЖК-растворах МЦ в ТФУК: К – красный, З – зеленый, Ф – фиолетовый; КЗ – красно-зеленый цвет в ЖК-растворах ДАЦ в ТФУК.

существляли по известной вискозиметрической методике [12]. Шаг закручивания холестерической спирали P и размеры доменов определяли как среднее из четырех-пяти независимых серий экспериментов на приготовленных в различные дни растворах, имеющих одинаковые характеристики.

Для измерения температур фазовых переходов жидкий кристалл–изотропная жидкость растворы помещали в герметичные кюветы и задавали с помощью тефлоновой прокладки постоянную толщину слоя раствора 0.20 мм между стеклами. Затем кювету нагревали до температуры полного исчезновения оптической анизотропии и выдерживали в таких условиях 10–30 мин. Контроль над процессом осуществляли по достижению минимального значения величины светопропускания в скрещенных поляроидах и визуально – по наблюдению темного поля в скрещенных поляроидах микроскопа (картины гашения) и полного исчезновения H_v -картин рассеяния. Указанную температуру принимали за переход в изотропную (И) фазу. Разница в определенных таким образом значениях температур с помощью различных поляризационно-оптических методов составляла не более 1–2 градусов. Началом обратного перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл при понижении температуры являлось появление светопропускания в скрещенных поляроидах. Исследовали растворы, охлажденные до 20°C и выдержанные после охлаждения в течение времени, достаточного для полной стабилизации светопропускания. Это позволило исключить искаже-

ния, вносимые в поляризационно-оптические исследования анизотропией напряжений в высоковязком концентрированном растворе, и определить критические концентрации (c^* и c^{**}) перехода в ЖК-состояние.

Так как важнейшим свойством жидких кристаллов является их способность рассеивать и деполаризовать видимый свет [13, 14], для исследования ЖК-структуры производных целлюлозы применяли поляризационно-оптические методы, основным из которых является малоугловое рассеяние поляризованного света. По H_v -картинам рассеяния поляризованного света можно не только идентифицировать тип образующихся мезофаз [15], но и определять границы фазовых переходов, поскольку данным случае структурные изменения происходят на надмолекулярном уровне, соизмеримом с длиной волны λ . Оптическая схема установки малоуглового рассеяния поляризованного света была аналогична приведенной в работе [16] и включала гелий-неоновый лазер с $\lambda = 0.6328$ мкм. Картины рассеяния регистрировали на фотопленке с последующим фотометрированием кадров с помощью денситометра. Для количественных расчетов интенсивность светорассеяния в отдельных точках дифрактограмм определяли с помощью сканирующего фотоэлемента с записью электрического напряжения на универсальном самописце фирмы Филипс. Интегральную интенсивность проходящего поляризованного света измеряли на этой же установке. В данном случае диафрагму заменяли на две линзы, собирающие поляризованный свет на катод фотоэлемента. Съемку картин гашения проводили на микроскопе Олимпус. Линейные размеры наблюдаемых структур определяли с помощью объект-микрометра. Спектры селективного отражения видимого света от ЖК-растворов МЦ в ТФУК разной концентрации получали на спектрофотометре Sp8-100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый переход исследуемых растворов из анизотропного в изотропное состояние происходит при определенных сочетаниях критических значений концентрации и температуры. Это позволило определить с помощью поляризационно-оптических методов границы “коридора” существования изо- и анизотропной фаз в зависимости от концентрации полимера и температуры. На рис. 1 приведены температурно-концентрационные условия перехода производных целлюлозы в ЖК-состояние. Как видно, образование ЖК-фазы в растворах МЦ и ДАЦ в ТФУК происходит при относительно высоких концентрациях полимеров в растворе по сравнению, например, с сернокислотными растворами поли-*n*-бензамида [17], что может объясняться меньшей жесткостью

макромолекул производных целлюлозы. Другой общей особенностью для этих полимеров является то, что экспериментально определенные границы изгибаются в сторону больших концентраций при повышении температуры перехода в ЖК-фазу, а также то, что область существования двух фаз несколько сужается. Отклонение от теоретической диаграммы состояния, приведенной Flory [18] для растворов поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБГ) в ДМФА, объясняется постепенным уменьшением жесткости макромолекул, эффективное осевое отношение которых зависит от температуры [19]. Граница перехода в двухфазную область для ДАЦ (рис. 1, кривая 2) фактически является продолжением аналогичной кривой участка фазовой диаграммы для системы ДАЦ–ТФУК, определенной в работе [10]. Однако переход в изотропную фазу в исследуемых растворах происходит при более низких температурах, что объясняется меньшими значениями степени полимеризации полимера. Смещение температур фазового перехода в более низкую область при охлаждении, которое связано, по-видимому, с релаксационными явлениями, характерными для полимерных систем, отмечалось ранее и для других ЖК-растворов полимеров [17].

Особенностью холестерической мезофазы растворов МЦ в ТФУК является изменение цвета ЖК-растворов от красного до фиолетового при увеличении концентрации полимера в растворе (рис. 1), а также появление характерной для ЖК-систем интерференционной окраски картин гашения сразу после образования мезофазы (при $c = 28\%$). Чередование цветов в растворах МЦ, отчетливо наблюдаемое визуально, а также отсутствие подобной окраски в растворах ацетатов целлюлозы могут быть обусловлены существенным различием величины P для этих систем, а именно, очень высокими значениями P для растворов ацетатов целлюлозы относительно низкой концентраций. Известно [13], что параметр P связан с длиной волны максимума селективного отражения видимого света λ_{max} соотношением $\lambda_{max} = nP$, где n – показатель преломления среды.

На рис. 2 представлены спектры селективного отражения видимого света от ЖК-растворов МЦ в ТФУК разной концентрации. Из рисунка следует, что λ_{max} и соответственно P уменьшаются с увеличением концентрации. Отсутствие подобного максимума у растворов ДАЦ в ТФУК при концентрации $c < 42\%$, показывает, что λ_{max} лежит вне пределов длины волн видимого света. Слабая красно-зеленая окраска растворов ДАЦ и ТАЦ в ТФУК возникает при высоких концентрациях и выдерживании растворов в герметичной кювете в течение нескольких суток после приготовления. При $c > 42\%$ происходит изменение P , что наблюдается визуально в появлении характерной для

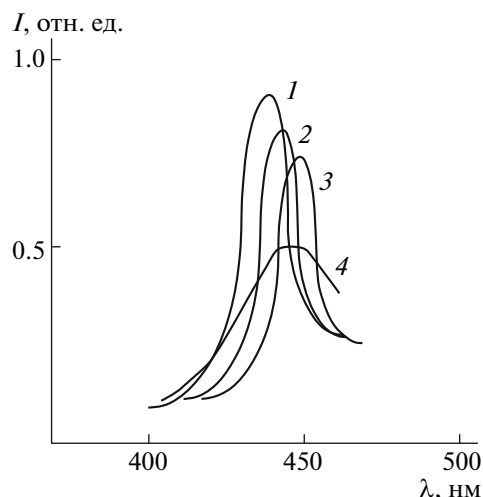


Рис. 2. Изменение положения максимума селективного отражения видимого света от λ для ЖК-растворов МЦ через 120 (1, 3) и 5 мин (2, 4) после их охлаждения. Концентрация 40 (1, 4) и 32% (2, 3).

ЖК-растворов ацетатов целлюлозы интерференционной картины гашения и красно-зеленой окраски образцов. Этим же обстоятельством может объясняться смещение λ_{max} в длинноволновую область спектра в растворах МЦ в ТФУК (рис. 2). Численные значения P для исследуемых ЖК-растворов при 25°C сопоставимы с длиной волны видимого света и изменяются от 0.30 до 0.98 мкм в зависимости от концентрации полимера и температуры. Об этом свидетельствует также изменение окраски слоев холестерических ЖК-растворов производных целлюлозы.

Обратно пропорциональная зависимость P от концентрации и ММ полимера представляется достаточно общим явлением для холестерических полимерных ЖК-систем; она наблюдалась ранее в растворах ацетатов целлюлозы [8, 20], оксипропилцеллюлозы [21, 22] и ПБГ [23]. На рис. 3 приведены картины гашения и соответствующие им H_V -картины малоуглового рассеяния поляризованного света для растворов ДАЦ в ТФУК различных концентраций. Видно, что в области “коридора” наблюдается разделение фаз – изотропной и ЖК (рис. 3а–3в). H_V -картины рассеяния в области двухфазного расслоения имеют четырехлепестковый вид крестообразного типа (рис. 3д, 3е). Это свидетельствует о том, что $P > \lambda$ [23]. При переходе к однородной полигональной текстуре ЖК-фазы (рис. 3г) образуются H_V -картины рассеяния крестообразного типа с большой фоновой интенсивностью (рис. 3ж). Появление подобных картин рассеяния и гашения соответствовало снижению интегральной интенсивности рассеяния света в скрещенных поляроидах (рис. 4, кривая 2), что позволило определить правую ветвь двухфазной области “коридора” (рис. 1, кривая 1).

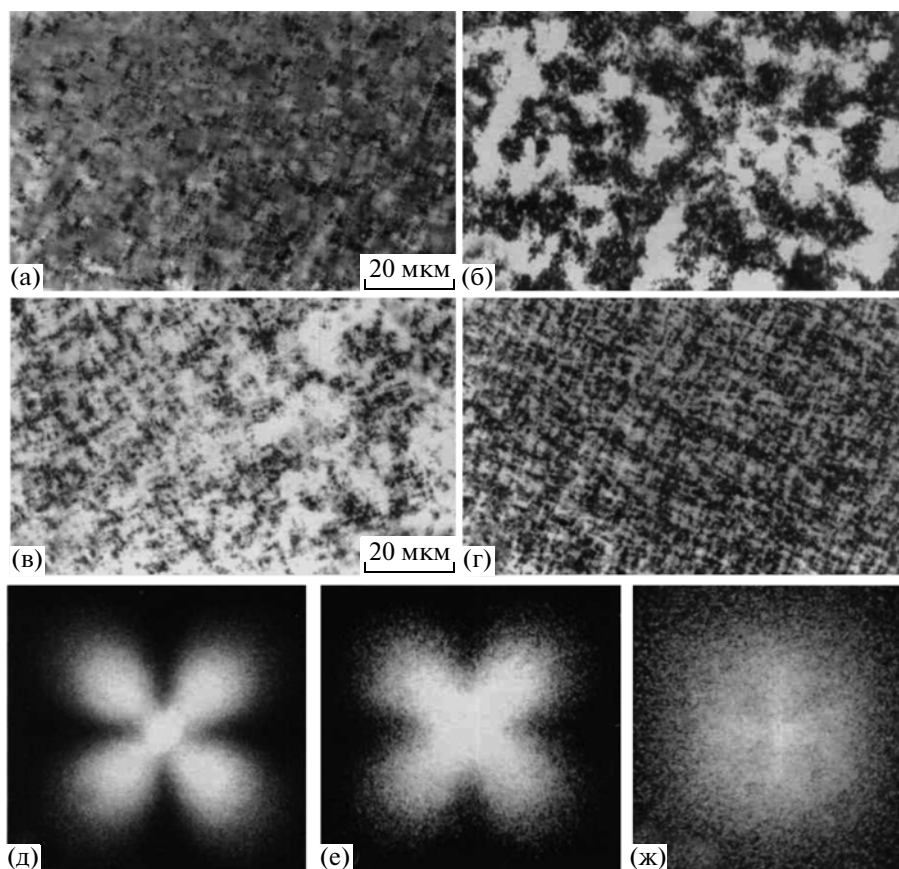


Рис. 3. Картины гашения (а–г) и H_V -картины рассеяния (д–ж) для растворов ДАЦ в ТФУК концентрации 32 (а), 35 (б, д), 37 (в, е) и 40% (г, ж).

В соответствии с работой [24] переход к крестообразной картине рассеяния характеризует уменьшение P до значений, сопоставимых с λ . Таким образом, изучение изменения P с помощью се-

лективного отражения видимого света и малоуглового рассеяния поляризованного света дает совпадающие результаты.

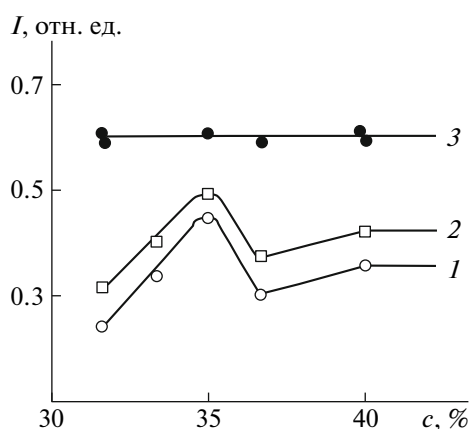


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности светорассеяния от концентрации для ЖК-растворов ТАЦ (1), ДАЦ (2) и МЦ (3) в ТФУК при 25°C.

В растворах МЦ и ГПМЦ структурные переходы в области “коридора” не были обнаружены. ЖК-растворы этих эфиров целлюлозы проявляли соответственно мелкозернистые картины гашения, подобные представленным на рис. 3г, и H_V -картины рассеяния света крестообразного типа, аналогичные приведенным на рис. 3е. Такой эффект становится понятен, если рассмотреть изменение интегральной интенсивности рассеяния света растворами при изменении их концентрации (рис. 4). В идентичных условиях проведения эксперимента при $c = 35\%$ наблюдается максимум интенсивности светорассеяния для всех растворов ацетатов целлюлозы. Ранее экстремальная зависимость интенсивности рассеянного света отмечалась также при нагревании ЖК-растворов производных целлюлозы [10] и *para*-ароматических полиамидов [17]. На основании сказанного можно сделать вывод, что максимальное значение оптической анизотропии в области лиотропного и термотропного переходов обусловлено об-

разованием в области “коридора” двухфазной системы изотропная жидкость—жидкий кристалл.

В определенном смысле есть некоторая аналогия в температурно-концентрационном изменении кривых интегральной интенсивности светорассеяния и вязкости [3, 25]. Как в том, так и в другом случае наблюдаемые максимумы в областях критической концентрации и температуры объясняются наличием фазовой гетерогенности системы. Рассмотрим это явление более подробно.

Основной вклад в интегральную интенсивность светопропускания в ЖК-средах вносит рассеяние света в области малых углов, которое может быть обусловлено флуктуациями плотности среды, флуктуациями анизотропии в областях различной ориентации и оптическим вращением. Первый фактор легко исключается при повороте анализатора на угол 90° относительно плоскости поляризации падающего пучка света (H_v -поляризация). Таким образом, в однородной ЖК-матрице (например, ДАЦ при $c > 38\%$) (рис. 3г) интенсивность H_v -картин рассеяния (рис. 3ж) определяется флуктуациями анизотропии в областях различной ориентации (домены холестерической ЖК-фазы) и оптическим вращением. Фазовая гетерогенность системы ДАЦ—ТФУК, образующаяся в области коридора при $c = 32–38\%$ (рис. 3а–3в), очевидно, привносит дополнительное рассеяние на флуктуациях направлений ориентации оптических осей в локальных анизотропных участках, которыми могут быть капли ЖК-фазы сферической формы или ЖК-сферолиты. По-видимому, максимальное различие в показателях преломления среды для растворов ацетатов целлюлозы наблюдается при $c=35\%$, что обуславливает появление максимумов в изменении интегральной интенсивности H_v -рассеяния.

Измерение прочностных свойств неориентированных ацетатных пленок, полученных путем испарения ТФУК из растворов ДАЦ разной концентрации, показывает, что максимальная прочность достигается при формировании пленок из растворов с большей величиной оптической анизотропии (рис. 5). Причем прочность пленок, полученных при обдуве ориентированного ЖК-раствора воздухом при 65°C , выше, чем прочность при свободном испарении ТФУК при 25°C .

Результаты экспериментов показывают, что для повышения прочностных характеристик ацетатных волокон и пленок, формируемых из ЖК-растворов полимеров холестерического типа, целесообразно создать такие термокинетические условия, которые позволят успеть зафиксировать ориентированную структуру в конденсированном состоянии, подобном нематической фазе, обладающей высокими значениями молекулярной ориентации [26]. Частичной реализацией не-

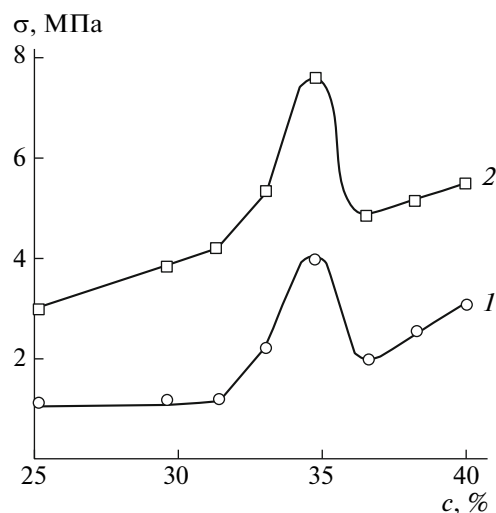


Рис. 5. Прочность неориентированных ацетатных пленок, полученных из растворов ДАЦ в ТФУК, в зависимости от концентрации раствора. Температура испарения растворителя 25°C (1) и 65°C (2).

матической мезофазы может объясняться явление увеличения оптической анизотропии и прочности ацетатных пленок в определенных температурно-концентрационных режимах формирования. Подтверждением того факта, что структура концентрированных растворов целлюлозы приближается к нематической, является также появление эллиптических картин малоуглового рассеяния поляризованного света при сдвиговой деформации исследуемых ЖК-растворов эфиров целлюлозы с ориентацией большой оси эллипса в направлении, перпендикулярном сдвигу. Подобные дифрактограммы наблюдались ранее в анизотропных растворах полигетероариленов, имеющих мезофазу нематического типа [17]. Эффект упрочнения ацетатных пленок, полученных при повышенных температурах, по-видимому, связан с быстрой фиксации структуры в процессе формирования, когда холестерическая фаза не успевает образоваться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью поляризационно-оптических методов изучены структурные особенности двухфазной и анизотропной областей и построены участки диаграмм состояния концентрированных растворов ДАЦ и МЦ. Показано совпадение измерения P с помощью двух независимых оптических методов — селективного отражения и рассеяния поляризованного света. Обнаружен эффект увеличения прочности ацетатных пленок, соответствующий максимальному значению оптической анизотропии в двухфазной области перехода растворов ацетатов целлюлозы в ЖК-фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gilbert R.D., Patton P.A.* // *Prog. Polym. Sci.* 1983. V. 9. P. 115.
2. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
3. *Папков С.П., Белоусов Ю.Я., Куличихин В.Г.* // *Хим. волокна.* 1983. № 3. С. 8.
4. *Werbowiy R.S., Gray D.G.* // *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976. V. 34. № 4. P. 97.
5. *Panar M., Willcox O.B.* Pat. 2.705.382 Germany. 1977.
6. *Bheda J., Fellers J.F., White J.L.* // *Colloid Polym. J.* 1980. V. 258. P. 1335.
7. *Aharoni S.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1981. V. 22. № 1. P. 116.
8. *Patel D.L., Gilbert R.D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981. V. 19. № 8. P. 1231.
9. *Ханчич О.А., Майзелис В.Е., Серков А.Т., Френкель С.Я.* // Тез. 4 Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981. Т. 2. С. 221.
10. *Юнусов Б.Ю., Ханчич О.А., Диброва А.К., Примкулов М.Г., Серков А.Т.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1982. Т. 24. № 6. С. 414.
11. *Гауптман Э., Грефе Ю., Ремане Х.* *Органическая химия.* М.: Химия, 1979.
12. Аналитический контроль производства искусственных волокон. Справочное пособие / Под ред. А.К. Дибровы, В.С. Матвеева. М.: Химия, 1986. С. 226.
13. *Де Жен П.* *Физика жидких кристаллов* / Пер. с англ. под ред. А.С. Сониной. М.: Мир, 1977.
14. *Вендорф Дж.* *Жидкокристаллический порядок в полимерах* / Пер. с англ. под ред. В.Н. Цветкова. М.: Мир, 1981.
15. *Takase A., Sakagami S., Nakamiso M.* // *J. Appl. Phys. Jpn.* 1973. V. 12. P. 1255.
16. *Ханчич О.А.* // *Хим. волокна.* 1986. № 4. С. 6.
17. *Диброва А.К., Кустарев Е.В., Ханчич О.А., Серков А.Т., Папков С.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1980. Т. 22. № 6. С. 1311.
18. *Flory P.J.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1956. V. 234. № 1. P. 60, 73.
19. *Miller W.G.* // *Appl. Chem.* 1974. V. 38. № 2. P. 57.
20. *Meeten G.H., Navard P.* // *Polymer.* 1982. V. 23. № 12. P. 1727.
21. *Fried F., Gilli J.M., Sixou P.* // *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. V. 98. № 1–4. P. 209.
22. *Шибяев В.П., Екаева И.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 12. С. 2647.
23. *Сыромятникова Т.Н., Сикора А.М., Гинзбург Б.М., Френкель С.Я., Власов Г.П., Рудковская Г.Д., Овсянникова Л.А., Шабсельс Б.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 4. С. 726.
24. *Морозов Н.В., Ханчич О.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1985. Т. 27. № 5. С. 337.
25. *Мясоедова В.В.* // *Растворы неэлектролитов в жидкостях.* М.: Наука, 1989. С. 262.
26. *Frenkel S.Ya.* // *Pure a. Appl. Chem.* 1974. V. 38. P. 117.