

**Научная статья**  
УДК 541.64:539

## ПЕРЕХОД В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ ИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Олег Алексеевич Ханчич\*

*Московский государственный областной университет, Москва, Россия*

---

### ИНФОРМАЦИЯ

**История статьи:**

Поступила 19.04.2022  
Одобрена 12.05.2022  
Принята 17.05.2022

---

**Ключевые слова:**

жидкокристаллические  
растворы,  
анизотропия,  
коагуляция,  
дифрактограммы

### АННОТАЦИЯ

С помощью оптических методов изучены процессы структурообразования при осаждении гидроксипропилцеллюлозы из изотропных растворов в различных растворителях. Обнаружено, что с увеличением средней концентрации полимера в растворе при коагуляции происходит переход в холестерическую мезофазу, что сопровождается изменением формы и интенсивности картин малоуглового рассеяния поляризованного света и уменьшением шага закручивания холестерической спирали. В процессе коагуляции полимера из изотропных растворов обнаруживаются 2 этапа структурообразования, которые проявляются в виде картин рассеяния соответствующей интенсивности и формы. Проведенные исследования позволяют перенести теоретических принципы образования ЖК-состояния из класса жесткоцепных ароматических полиамидов на жесткоцепные эфиры целлюлозы.

---

**DOI:**  
**10.18083/LCAppl.2022.2.79**

---

**Для цитирования:**

Ханчич О. А. Переход в жидкокристаллическую фазу при коагуляции изотропных растворов гидроксипропилцеллюлозы // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 2. С. 79–84.

---

\*Адрес для переписки: [khanol@yandex.ru](mailto:khanol@yandex.ru)  
© Ханчич О. А., 2022

**Research Article**

**TRANSITION TO LIQUID-CRYSTALLINE PHASE DURING COAGULATION  
OF HYDROXYPROPYLCELLULOSE ISOTROPIC SOLUTIONS**

Oleg Alekseevich Khanchich\*

*Moscow State Regional University, Moscow, Russia*

---

**ARTICLE INFO:**

**Article history:**

Received 19 April 2022

Approved 12 May 2022

Accepted 17 May 2022

---

**Key words:**

LC solutions,  
anisotropy,  
coagulation,  
diffraction patterns

**ABSTRACT**

---

The processes of structure formation during the precipitation of hydroxypropyl cellulose from isotropic solutions in various solvents were studied using optical methods. It was found that with an increase in the average polymer concentration in solution during coagulation, a transition to cholesteric mesophase occurs. The transition is accompanied by a change in the shape and intensity of small-angle scattering polarized light patterns and a decrease in the pitch of cholesteric helix. During polymer coagulation from isotropic solutions, two stages of structure formation are detected, which manifest themselves in the form of scattering patterns of corresponding intensity and shape. The carried out studies make it possible to transfer the theoretical principles of liquid crystal state formation from the class of rigid-chain aromatic polyamides to semi-rigid-chain cellulose ethers.

---

**DOI:**

**10.18083/LCAppl.2022.2.79**

---

**For citation:**

Khanchich O. A. Transition to liquid-crystalline phase during coagulation of hydroxypropylcellulose isotropic solutions. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (2), 79–84 (in Russ.).

---

\*Corresponding author: [khanol@yandex.ru](mailto:khanol@yandex.ru)

© Khanchich O. A., 2022

## Введение

Многие производные целлюлозы проявляют термотропный и лиотропный мезоморфизм аналогично ароматическим полиамамидам и полиэфирам [1]. Поэтому изучение образования ЖК-состояния в целлюлозных системах имеют большое научное значение с точки зрения переноса теоретических принципов образования ЖК-фазы из класса жесткоцепных полиамидов пара-структуры на полужесткоцепные, к которым относятся целлюлоза и ее производные. Переход из раствора в конденсированное состояние при формировании волокон и пленок всегда проходит через стадию студнеобразования. Такой переход может быть осуществлен путем испарения растворителя или при осаждении полимера из раствора. И в том и другом случае происходит увеличение концентрации полимера в коагулирующем растворе. Все это относится к волокнообразующим диацетатам и триацетатам целлюлозы. Практическая значимость таких исследований обусловлена возможностью получения экологических волокон и пленок повышенных прочностей при формировании из ЖК-растворов возобновляемых природных полимеров. Гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), которая является модельным полимером для ацетатов целлюлозы, применяется в пищевой и медицинской промышленности. Этот полимер растворяется в воде, а также, по аналогии с ацетатами, в некоторых органических растворителях. В связи с этим представляет интерес изучение условий перехода первоначально изотропных растворов производных целлюлозы в ЖК-состояние. Природа растворителя может существенно изменять образующую надмолекулярную структуру в процессе коагуляции полимеров из растворов, что приводит к изменению оптических свойств этих систем [2]. Переход раствора полимера в конденсированное состояние может быть осуществлен путем испарения растворителя или при осаждении полимера в растворе, что сопровождается увеличением средней концентрации полимера. Известно, что при высоких концентрациях в растворах ГПЦ может реализоваться ЖК-фаза [3–5].

## Результаты и их обсуждение

В настоящей работе изучена кинетика структурообразования при переходе в конденсированное состояние изотропных растворов ГПЦ в  $H_2O$ , трифторуксусной и уксусной кислотах (ТФУК и

$CH_3COOH$  соответственно). Важнейшим свойством жидких кристаллов является их способность рассеивать и деполаризовать видимый свет [6]. Поэтому использовались поляризационная микроскопия, светопропускание в скрещенных поляроидах и малоугловое рассеяние поляризованного света (МРПС). Применение последнего метода позволяет исследовать быстротекущие процессы структурообразования в процессе коагуляции в реальных условиях, без вмешательства в исследуемую систему [7]. В зависимости от жесткости макромолекул при этом могут образовываться оптически анизотропные структуры различной морфологии. Размеры таких надмолекулярных структур обычно сопоставимы с длиной волны видимого света. Анализируя  $H_v$  и  $V_v$ -картины рассеяния поляризованного света (дифрактограммы), можно определять не только морфологию анизотропных структур, но и тип образующихся мезофаз [2].

Метод МРПС становится незаменимым, особенно при кинетических исследованиях. Процессы структурообразования при испарении растворителя, а также быстротекущие процессы в различных осадителях исследовали на установке МРПС, схема которой приведена на рис. 1. Эта установка позволяет моделировать одну из основных стадий процесса формирования волокон и пленок, определяющей их надмолекулярную структуру и физико-механические показатели.

С помощью специального устройства растворы ГПЦ наносили на стеклянную пластину толщиной 0,3–0,5 мм и оставляли на воздухе до образования сухой пленки. Во всех исследуемых растворителях первоначально изотропные растворы ГПЦ образовывали анизотропные пленки при любых исходных концентрациях ( $C$ ) полимера. Такие пленки имели мелкозернистую текстуру (рис. 2, *a*), подобно наблюдаемой ранее в ЖК-растворах ГПЦ [8].

Как показывает анализ данных МРПС (рис. 2), основные закономерности структурообразования при испарении из изотропных растворов ГПЦ аналогичны тем, что были изучены при лиотропных и термотропных переходах в анизотропных растворах производных целлюлозы [4, 8–10]. На первом этапе в этой системе образуется  $H_v$ -дифрактограмма ( $x$ )-типа слабой интенсивности (рис. 2,  $H_v$ , *б*), что соответствует системе плоских анизометрических частиц, компланарных поверхности раздела [10]. Такой поверхностью при испарении является граница воздух – раствор.

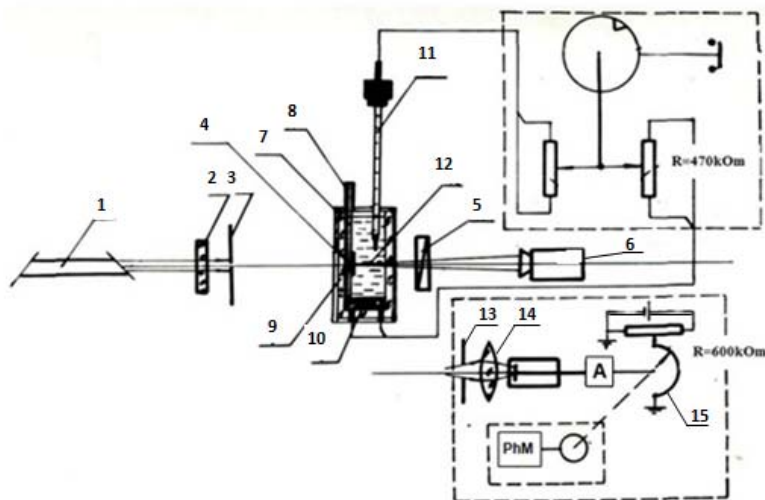


Рис. 1. Установка малоуглового рассеяния поляризованного света (МРПС) для изучения кинетики быстропротекающего процесса структурообразования при коагуляции полимера из раствора: 1 – гелий-неоновый лазер, 2 – интерференционный фильтр, 3, 13 – диафрагмы, 4 – коагулирующий раствор полимера, 5 – поляризатор, 6 – кинокамера, 7 – предметное стекло, 8 – держатель образца, 9 – кювета, 10 – нагреватель, 11 – температурный датчик, 12 – осадитель, 14 – линза, 15 – реохорд и фотоумножитель

Fig. 1. Small-angle light-scattering setup for studying the kinetics of a fast process of structure formation during coagulation of a polymer from a solution: 1 – helium-neon laser, 2 – interference filter, 3, 13 – diaphragms, 4 – coagulating polymer solution, 5 – polarizer, 6 – film camera, 7 – slide, 8 – sample holder, 9 – cuvette, 10 – heater, 11 – temperature sensor, 12 – precipitator, 14 – lens, 15 – reochord and photomultiplier

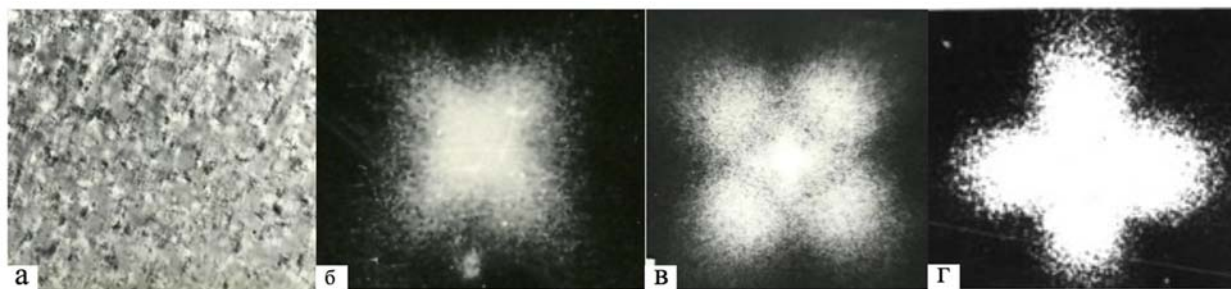


Рис. 2. Микрофотография в скрещенных николях (а) и  $H_v$ -дифрактограммы (б–г) растворов ГПЦ в  $H_2O$  при различных временах испарения, мин: 1 (б), 3 (в), 15 (г)

Fig. 2. Micrograph in crossed nicols (a) and  $H_v$ -diffraction patterns (b–g) of HPC solutions in  $H_2O$  at various evaporation times, min: 1 (b), 3 (v), 15 (g)

В этой области достигается максимальная абсолютная величина градиента концентрации полимера. Далее вновь образующиеся квазинематические слои подстраиваются к первичным и постепенно этот процесс структурообразования распро-

страняется в глубину раствора. При этом возникает переходная дифрактограмма (рис. 2,  $H_v$ , в), что характерно для рассеяния света на доменах холестерической мезофазы с величиной шага закручивания холестерической спирали  $P \approx 10\text{--}30$  мкм (рис. 3).

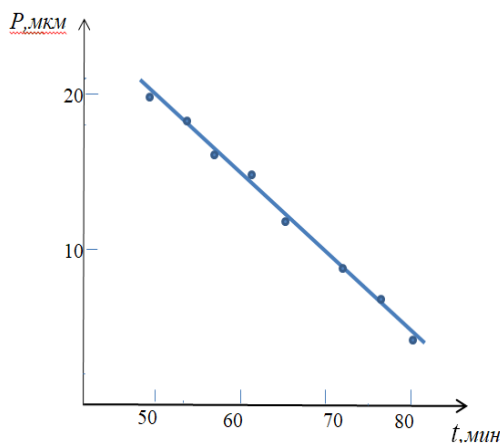


Рис. 3. Изменение  $P$  при испарении из 20 % изотропного раствора ГПЦ в  $H_2O$

Fig. 3. Change in  $P$  during evaporation from a 20 % isotropic solution of HPC in  $H_2O$

Дальнейшее испарение приводит к рассеянию (+)-типа (рис. 2,  $H_v$ ,  $z$ ), что соответствует уменьшению величины  $P$ . Некоторые особенности отличаются кинетику изменения  $P$  из изотропного 30 %-го водного раствора ГПЦ при испарении. Однако общая закономерность, заключающаяся в уменьшении  $P$  при увеличении времени испарения и, соответственно, средней концентрации полимера в растворе, остается неизменной. Эти данные в определенной степени аналогичны результатам работы [3], где была исследована зависимость  $P$  от концентрации ЖК-растворов ГПЦ.

Таким образом в процессе коагуляции ГПЦ из изотропных растворов во всех исследуемых растворителях наблюдается 2 этапа структурообразования. Это проявляется по изменению интенсивности и формы  $H_v$ -картин рассеяния. Вначале образуются дифрактограммы (х)-типа (рис. 2, б), затем происходит резкое увеличение интенсивности  $H_v$ -картины рассеяния и переход к дифрактограммам (+)-типа (рис. 2, з). При этом  $P$  уменьшается за счет испарения растворителя в межслоевом пространстве в анизометричных доменах, имеющих спиральную закрученность объемных элементов. Наблюдение дифрактограмм (+)- или (х)-типа определяется соотношением между  $4\pi/P$  и  $(2\pi/\lambda) \cdot (1 - \cos \Theta)$ , где  $\lambda = 0,6328$  мкм,  $\Theta$  – радиальный угол рассеяния, которое может изменяться в зависимости от величин  $P$  и  $\Theta$  [10]. Если  $P \ll \lambda$ , то соотношение  $4\pi/P \gg (2\pi/\lambda)(1 - \cos \Theta)$  будет соблюдаться для всех  $\Theta$  от 0 до  $90^\circ$ . При этом должен

наблюдаться (+)-тип рассеяния, а для остальных  $P$  дифрактограммы от холестерических ЖК будут иметь (х)-тип. При этом максимумы рассеяния на таких дифрактограммах определяются при  $P = \lambda/4$  и  $\Theta_{\max} = 90^\circ$ . С увеличением  $P$  максимум в картинах рассеяния сдвигается в сторону меньших  $\Theta$ , а рефлекс, характерные для четырехлепестковых картин рассеяния (х)-типа при больших углах рассеяния  $\Theta$  становятся все более выраженными. При  $P \gg 2\lambda$  в области больших  $\Theta$  будет соблюдаться условие  $4\pi/P \ll (2\pi/\lambda)(1 - \cos \Theta)$ . Однако в случае очень малых углов  $\Theta$  может также выполняться неравенство  $4\pi/P \gg (2\pi/\lambda)(1 - \cos \Theta)$ . Это вытекает из анализа поведения функции  $1 - \cos \Theta$ , которая при  $\Theta \rightarrow 0$  может приобретать сколь угодно малые значения. Таким образом при  $P \gg 2\lambda$  будет наблюдаться переходная картина рассеяния (+)-типа при малых  $\Theta$  и (х)-типа при больших  $\Theta$ .

Образование анизотропных структур наблюдалось также при коагуляции из изотропных растворов ГПЦ в  $H_2O$  в процессе осаждения в водно-глицериновую смесь в соотношении 2:3. Поскольку при малых концентрациях раствора полимер выпадал в виде хлопьевидного осадка, то исследовали растворы с концентрацией полимера не менее 15 %. При коагуляции 35 %-го водного раствора ГПЦ в водно-глицериновой смеси наблюдалось образование изотропного геля. Появление анизотропии наблюдалось при добавлении в осадитель не менее 24 % ТФУК или 30 %  $H_2SO_4$ . Причем при осаждении в смеси, содержащей ТФУК, возникали дифрактограммы (+)-типа, подобно представленной на рис. 2, з, которые уменьшались в процессе коагуляции. В поляризационном микроскопе эта текстура наблюдалась в виде хаотически расположенных стержнеобразных частиц размером до 20 мкм. Коагуляция раствора в сернокислотном осадителе протекала с образованием дифрактограмм (х)-типа подобно рис. 2, б, форма и размеры которых не меняются. Интегральная интенсивность светорассеяния при этом непрерывно возрастает, что свидетельствует об увеличении общего количества хаотически расположенных мелких частиц без изменения их морфологии. Поскольку процесс перехода от раствора к пленке в этом случае происходит в течение долей секунды, то это затрудняет интерпретацию данных светорассеяния на ранних стадиях структурообразования и идентификацию наблюдаемых структур с доменами мезофазы.



Таким образом реализация ЖК-состояния может быть осуществлена при лиотропном фазовом переходе в процессе коагуляции из изотропных растворов. При этом шаг холестерической спирали уменьшается, а в конденсированном состоянии происходит фиксация образующейся ЖК-структуры. Зависимость такого перехода от концентрации кислоты в осадителе может быть обусловлена «смягчением» условий осаждения, повышением концентрации полимера в аморфной фазе вследствие дегидратации, а также протонированием макромолекул [11]. Образование холестерической мезофазы в слое на границе воздух – раствор может моделироваться анизометричными доменами со спиральной закрученностью объемных элементов [12]. Изменение параметров этих структур, а также уменьшение  $P$  приводит к соответствующим изменениям картин рассеяния в процессе коагуляции ГПЦ из изотропных растворов (рис. 2). При этом отмечаются 2 этапа структурообразования, которые проявляются в виде  $H_v$ -картин рассеяния определенной интенсивности и формы. Кинетика структурообразования и закономерности реализации мезофазы при коагуляции в первоначально изотропных растворах ГПЦ во всех исследуемых растворителях аналогичны наблюдаемым ранее в полужесткоцепных полигетероариленах [2].

#### Список источников / References

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М. : Химия, 1977. 240 с. [Papkov S.P., Kulichikhin V.G. Liquid crystal state of polymers. Moscow : Chemistry, 1977. 240 p. (in Russ.)].
2. Ханчич О. А. Анизотропные структуры в полимерах и их изучение методом малоуглового рассеяния поляризованного света: монография. М. : Изд-во МТИ, 2014. 124 с. [Khanchich O.A. Anisotropic structures in polymers and their study by the method of small-angle scattering of polarized light: monograph. Moscow : Publishing house of the Moscow technological institute, 2014. 124 p. ISBN 978-5-9905627-8-3].
3. Fried F., Sixou P. Lyotropic mesophases of hydroxypropylcellulose in pure acetic acid, in water, and in mixed solvents. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1984, **22** (1), 239–247.
4. Ханчич О. А., Кузнецова С. А. Температурно-концентрационные условия образования жидкокристаллической фазы в простых и сложных эфирах целлюлозы в трифторуксусной кислоте // *Высокомолекулярное соединение*. А. 2011. Т. 53, № 4. С. 547–552. [Khanchich O.A., Kuznetsova S.A. Temperature and concentration conditions for the formation of a liquid-crystalline phase in cellulose ethers and esters in trifluoroacetic acid. *High-molecular compound*, A, 2011, **53** (4), 547–552 (in Russ.)].
5. Куличихин В. Г., Макарова В. В., Толстых М. Ю., Васильев Г. Б. Фазовые равновесия в растворах производных целлюлозы и реологические свойства растворов в разных фазовых состояниях // *Высокомолекулярное соединение*. А. 2010. Т. 52, № 11. С. 2001–2013. [Kulichikhin V.G., Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Vasiliev G.B. Phase equilibria in solutions of cellulose derivatives and rheological properties of solutions in different phase states. *High-molecular compound*, A, 2010, **52** (11), 2001–2013 (in Russ.)].
6. Вендорф Дж. Жидкокристаллический порядок в полимерах. М. : Мир, 1981. 351 с. [Wendorf J. Liquid crystal order in polymers. M. : Mir, 1981. 351 p. (in Russ.)].
7. Ханчич О. А. Поляризационно-оптические методы исследования кинетики структурообразования в полимерных системах // *Хим. волокна*. 1986. № 4. С. 6–10. [Khanchich O.A. Polarization-optical methods for studying the kinetics of structure formation in polymer systems. *Chem. Fibers*, 1986, (4), 6–10 (in Russ.)].
8. Werbowiy R.S., Gray D.G. Liquid crystalline structure in aqueous hydroxypropylcellulose solutions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, **34** (4), 97–103.
9. Khanchich O.A., Loshadkin D.V. Liquid crystal systems of cellulose and its derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **365**, 313–321.
10. Морозов Н. В., Ханчич О. А. Исследование некоторых разновидностей спирально закрученных структур в полимерах методом малоуглового рассеяния поляризованного света // *Высокомолекулярное соединение*. Б. 1985. Т. 27, № 5. С. 337–342. [Morozov N.V., Khanchich O.A. Investigation of some varieties of helically twisted structures in polymers by the method of small-angle scattering of polarized light. *High-molecular compound* B, 1985, **27** (5), 337–342 (in Russ.)].
11. Папков С. П., Белоусов Ю. Я., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и ее производных // *Хим. волокна*. 1983. № 3. С. 8–12. [Papkov S.P., Belousov Yu.Ya., Kulichikhin V.G. Liquid crystal state of cellulose and its derivatives. *Chem. Fibers*, 1983, (3), 8–12 (in Russ.)].
12. Котов Ю. И., Ханчич О. А., Серков А. Т., Цванкин Л. Я. Рассеяние Релея – Ганса цилиндром со спиральной ориентацией эллипсоидов поляризуемости // *Оптика и спектроскопия*. 1976. Т. 40, № 3. С. 563–570. [Kotov Yu.I., Khanchich O.A., Serkov A.T., Tsvankin L.Ya. Rayleigh – Gans scattering by a cylinder with a spiral orientation of polarizability ellipsoids. *Optics and Spectroscopy*, 1976, **40** (3), 563–570 (in Russ.)].

<https://orcid.org/0000-0002-3885-6942>

Поступила 19.04.2022, одобрена 12.05.2022, принята 17.05.2022  
Received 19.04.2022, approved 12.05.2022, accepted 17.05.2022