

**ОБРАЗОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ  
ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ**

**Юнусов Б. Ю., Ханчик О. А., Серков А. Т.,  
Примкулов М. Т.**

Жидкокристаллическое состояние полимерных систем обеспечивает высокие прочностные свойства волокон и пленок, формуемых из анизотропного состояния [1]. При получении волокон это состояние реализуется либо в исходном растворе, либо путем осаждения полимера из раствора с распадом его на две фазы, одна из которых имеет высокое содержание полимера и является анизотропной [2, 3]. В последнее время высокопрочные волокна и пленки формуют также путем испарения растворителя из анизотропных и изотропных систем, в частности из растворов ацетатов целлюлозы [4, 5]. В связи с этим представляет интерес исследование условий перехода изотропного раствора в мезоморфное состояние при испарении растворителя. Актуальность таких исследований определена возможностью получения волокон и пленок с высокими физико-механическими показателями и относительно низкой стоимостью за счет использования более доступных растворителей и упрощения технологии.

Исследовали растворы диацетата (ДАЦ) (ацетильное число 54,89%) и триацетата целлюлозы (ТАЦ) (ацетильное число 61,19%) с концентрацией 25 вес.% в смеси 1:3 N-метилпирролидон ( $T_{кип}=200^\circ$ ) с метиленхлоридом ( $T_{кип}=40,5^\circ$ ) и метилэтилкетоном (МЭК) ( $T_{кип}=79,6^\circ$ ). Структурные превращения, происходящие в процессе испарения растворителя, исследовали на пленках с помощью малоуглового рассеяния поляризованного света, поляризационной микроскопии и путем измерения интенсивности светопропускания.

Испарение низкокипящих растворителей метиленхлорида и МЭК из раствора, нанесенного на подложку тонким слоем, при нагревании до  $40^\circ$  приводит к резкому увеличению интенсивности светопропускания (рис. 1). Это свидетельствует о возникновении оптически анизотропных структур в растворе, способных деполяризовать свет. По данным оптической микроскопии и рассеяния света под малыми углами при  $40^\circ$  образуется структура, которая характерна для жидкокристаллических растворов, ориентированных перпендикулярно к направлению сдвига, возникающего во время нанесения раствора на подложку (рис. 2, а, б). В интервале температур  $40-110^\circ$  происходит дальнейшее совершенствование анизометрических структур, проявляющееся в увеличении интенсивности светопропускания (рис. 1, кривая 1). Резкое возрастание интенсивности светопропускания (рис. 1, кривая 1) при нагревании до  $180^\circ$  сопровождается некоторыми изменениями картин рассеяния и гашения (рис. 2, в, г). Дальнейшее повышение температуры до  $250^\circ$  вызывает уменьшение интенсивности светопропускания (рис. 1, кривая 1), что связано с образованием микротрещин в пленке (фибриллизацией) и с частичной деструкцией полимера (рис. 2, д, е).

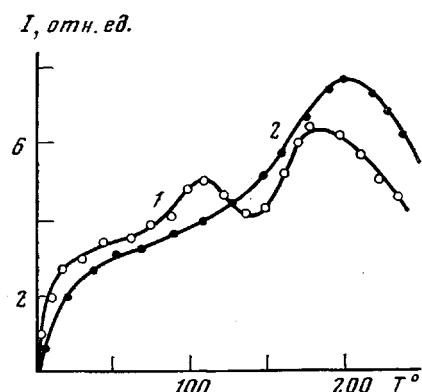


Рис. 1. Зависимость интенсивности проходящего света от температуры (николо скрещены) для ДАЦ в смеси N-метилпирролидона с метиленхлоридом (1) и для ТАЦ в смеси N-метилпирролидона с МЭК (2)

Для системы на основе ТАЦ структурные превращения, происходящие при нагревании, протекают более плавно и максимальная интенсивность светопропускания наблюдается при 200° (рис. 1, кривая 2).

Качественный анализ картин гашения и рассеяния от ориентированной пленки (рис. 2, *д*, *е*), полученной из раствора ДАЦ путем испарения растворителя и образования мезофазы, показывает, что в пленке два надмолекулярных уровня структурной организации. Первый уровень характеризуется наличием общей анизотропии в направлении предварительной ориентации раствора, о чем свидетельствует ромбовидный центральный рефлекс в области малых углов рассеяния, расположенный на  $H_v$ -дифрактограмме перпендикулярно к направлению сдвига. Второй уровень опре-

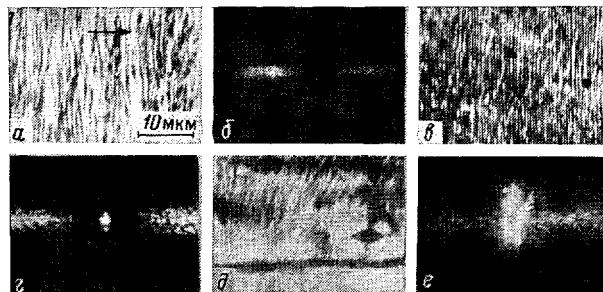


Рис. 2. Кинетика структурных изменений при испарении растворителя в растворе ДАЦ в смеси N-метилпирролидона с метиленхлоридом. *а*, *в*, *д* — оптические микрофотографии; *б*, *г*, *е* —  $H_v$ -дифрактограммы при 40 (а, б), 180 (в, г) и 220° (д, е)

деляется ориентацией анизометрических структур микронных размеров в направлении, перпендикулярном направлению сдвига. Это видно из картины гашения (рис. 2, *д*) и экваториальных рефлексов на больших углах рассеяния, расположенных в направлении деформации (рис. 2, *е*).

Таким образом, установлено, что после испарения низкокипящих растворителей в растворах ДАЦ и ТАЦ реализуется жидкокристаллическая фаза. При этом образуются анизометрические структуры, характерные для жидкокристаллических систем. Нагревание пленок до 180 (ДАЦ) и 200° (ТАЦ) приводит к увеличению степени ориентации. Предполагается, что термообработка волокон и пленок, получаемых из исследуемых систем при вышеуказанных температурах, будет способствовать повышению их физико-механических свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Г. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, № 6, с. 625.
2. Папков С. П. Хим. волокна, 1973, № 1, с. 3.
3. Ханчик О. А., Серков А. Т., Волохина А. В., Калмыкова В. Д. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 579.
4. Panar M., Willcox O. B. Pat. 2705328 (German), 1977.
5. Юнусов Б. Ю., Сорокин В. Е., Примкулов М. Т., Серков А. Т., Бандурян С. И. Тез. докл. XVI годичной конф. НИИХТЦ «Физика целлюлозы и синтетических волокон». Ташкент: ФАН, 1981, с. 49.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
23.II.1982