

меняющую методику для обнаружения возможного конформационного перехода ПФС из температурной зависимости $[\eta]$.

На рис. 2 приведена температурная зависимость $[\eta]$ с указанием доверительного интервала при уровне значимости 0,05. (Значения на графике рассчитаны как среднее из значений η , полученных по уравнениям (1) и (2).) Представленные данные демонстрируют немонотонный характер исследуемой зависимости: четко наблюдается экстремальный ход $[\eta]$ с максимумом при 81° в весьма узком температурном интервале ($\sim 2^\circ$), причем высота этого максимума значительно превышает возможные ошибки определения $[\eta]$. Аналогичный вид имеет и температурная зависимость констант Хаггинса (рис. 2). Такой вид зависимостей, как отмечали в работах [3, 15], характерен для конформационных переходов полимеров в растворах. Совпадение точек максимумов температурных зависимостей $[\eta]$ для растворов ПС и ПФС, узкий температурный интервал изменения $[\eta]$ (рис. 2) указывают на единую природу наблюдаемых зависимостей для этих полимеров и позволяет сделать вывод о наличии конформационного перехода типа порядок — беспорядок и в ПФС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown J. F., Vogt L. H., Katchman A., Eustance J. E., Kiser K. M., Krantz E. W. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 23, p. 6194.
2. Reiss C., Benoit H. J. Polymer Sci. C, 1968, v. 16, p. 3079.
3. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 261.
4. Эскин В. Е., Сердюк И. Н. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2431.
5. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980, с. 200.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 191.
7. Natta G. Die macromolec. chem., 1960, v. 35, p. 93.
8. Возняковский А. П., Генкин А. Н., Петрова Н. А. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 10, с. 2495.
9. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. В. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 185, 197.
10. Цветков В. Н., Гармонова Т. И., Станкевич Р. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 6, с. 980.
11. Шаболдин В. П., Червин В. Г., Крашенинников А. И., Демин В. Н. Успехи химии, 1976, т. 45, № 1, с. 160.
12. Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968.
13. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.
14. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. В., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 11, № 5, с. 2494.
15. Акопян Г. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Лованков В. А., Курганов А. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 33.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
23.XII.1984

УДК 541.64:539.2:547.458.82

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ И ЕЕ СМЕСЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Волкова Л. А., Кущенко Л. И., Кулакова О. М.,
Мельцер Ю. А.

Изучению ЖК-состояния целлюлозы и ее эфиров посвящен ряд работ [1–6]. В настоящей работе исследовались ЖК-состояния концентрированных растворов цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) в трифторуксусной кислоте (ТФУК) и ее смесях с метиленхлоридом (МХ), а также структуре пленок и волокон, сформованных из этих растворов.

ТФУК как растворитель привлекла внимание в связи с образованием ЖК-состояния при сравнительно более низких концентрациях, чем для других растворителей. Это дает возможность получать ЖК-растворы с пониженной вязкостью (по сравнению с другими растворителями) и иметь дело с прядильными растворами, которые можно переработать в волокна или пленки.

Исследования проводили с помощью поляризационной микроскопии и рентгенографического метода. Использовали образцы ЦЭЦ со степенью замещения $\gamma = -270-280$ и средней степенью полимеризации ~ 300 . Методика синтеза ЦЭЦ описана в работе [7]. В поляризационном микроскопе для раствора ЦЭЦ в ТФУК при концентрации $C=30\%$ при сдвиге раствора между стеклами видна полосатая (слоистая) структура, перпендикулярная направлению сдвига, что характерно для ЖК-растворов. Температурно-концентрационная область существования ЖК-растворов ЦЭЦ в ТФУК была определена с помощью поляризационного микроскопа с фотоэлектрической приставкой.

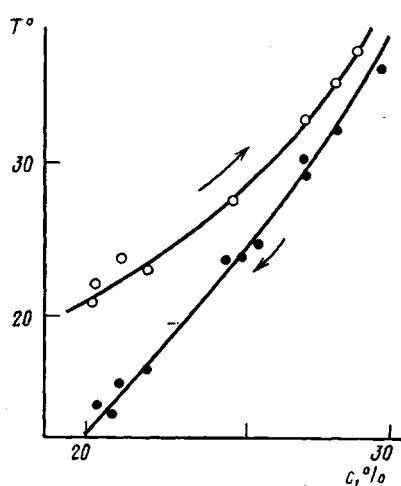


Рис. 1. Температурно-концентрационная диаграмма начала перехода в жидкокристаллическое состояние растворов ЦЭЦ в ТФУК

ци, соответствующее межплоскостному расстоянию $12,9-12,5 \text{ \AA}$, и два гало, соответствующих средним расстояниям 8 и $4,5 \text{ \AA}$. Такой вид рентгенограмм можно объяснить ЖК-структурой концентрированных растворов ЦЭЦ в ТФУК. Растворы ЦЭЦ имеют радужную окраску, что характерно для холестериков, однако определить тип структуры по рентгенограммам неориентированных растворов однозначно нельзя. Как было отмечено, при сдвиговой деформации $30\%-ного$ раствора ЦЭЦ в ТФУК в поляризационном микроскопе наблюдается поперечно-полосатая картина, которая сохраняется при испарении растворителя, т. е. в пленках. На рентгенограмме ориентированного раствора вместо внутреннего кольца наблюдаются диффузные дуги, расположенные на экваторе. Наружное диффузное гало практически не меняется. Отсутствие меридианальных рефлексов, соответствующих периоду вдоль цепи макромолекулы, свидетельствует о том, что ЖК-растворы ЦЭЦ в ТФУК, подвергнутые сдвиговой деформации, имеют нематическую структуру.

Рентгенограмма пленки, полученной из деформированного раствора, представлена на рис. 2, а. Она имеет вид, характерный для ориентированной мезофазы: на экваторе расположены размытые дугообразные рефлексы при $2\theta = 8^{\circ}50'$ и 20° ; кроме того, на меридиане имеются дугообразные рефлексы при $2\theta = 17^{\circ}43'$, $24^{\circ}26'$ и $35^{\circ}20'$. Рентгенограмма этой пленки,

На рис. 1 представлен участок фазовой диаграммы. Верхняя кривая означает переход из анизотропного в изотропное состояние при нагревании, а нижняя соответствует появлению анизотропной фазы при охлаждении. Как видно, фазовый переход при нагревании и охлаждении происходит не при одной температуре, а в некотором интервале, т. е. имеется температурный гистерезис. Подобное смещение температур перехода в область более низких при охлаждении наблюдалось и для других эфиров целлюлозы (например, растворов ацетатов в ТФУК), что, по-видимому, связано с неравновесными явлениями, характерными для полимерных систем.

Исследование концентрированных растворов ЦЭЦ в ТФУК рентгенографическим методом показало, что рентгенограммы растворов при $C=21$ и 30% имеют весьма четкое внутреннее кольцо.

снятая параллельно направлению сдвига («в торец»), имеет размытые кольца со слабым сгущением интенсивности на экваторе. Из этого следует, что при сдвиговой деформации ЖК-раствора ЦЭЦ в ТФУК оси макромолекул ориентируются преимущественно в направлении сдвига, т. е. возникает аксиальная *c*-текстура. Прогревание ориентированной пленки при 160° в течение 2 ч приводит к увеличению упорядоченности (рис. 2, б). При этом положение экваториальных рефлексов, отражающих

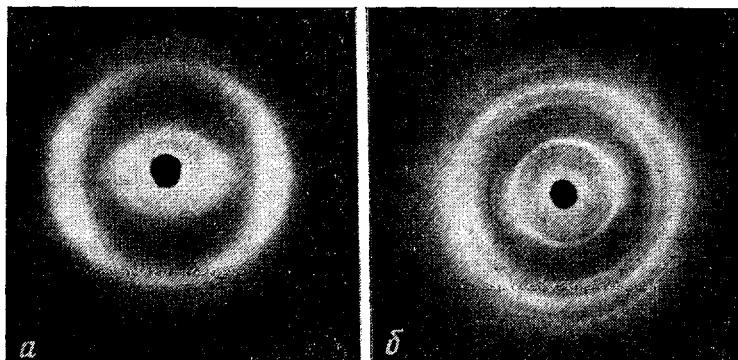


Рис. 2. Рентгенограммы пленок ЦЭЦ из 30%-ного раствора в ТФУК, подвергнутого сдвиговой деформации: *a* – при комнатной температуре, *b* – образец прогрет при 160° в течение 2 ч

боковую упаковку макромолекул, соответствует двумерной гексагональной решетке.

Рентгенограммы пленок, сформованных из изотропных и анизотропных растворов в ТФУК сухим способом (испарением растворителя при комнатной температуре), имеют кристаллическую неориентированную структуру.

В связи с тем что ЦЭЦ в ТФУК подвергается значительной деструкции (хранение раствора при комнатной температуре в течение 30 сут. снижает характеристическую вязкость $[\eta]$ в 3 раза), использовали для ЦЭЦ смешанные растворители ТФУК с МХ в соотношениях 1:1, 2:1, 1:9. ЦЭЦ в смешанных растворителях образует анизотропные растворы, начиная с концентраций ~20%. Растворы имеют яркую радужную окраску с перламутровым оттенком. Деструкция ЦЭЦ в таких смесях существенно замедляется. На рентгенограмме раствора ЦЭЦ в смеси ТФУК – МХ в соотношении 2:1 при $C=23\%$ видны два размытых кольца, из которых внутреннее соответствует среднему расстоянию между макромолекулами 13,1–13,3 Å, а наружное 4,5 Å. В поляризационном микроскопе при сдвиговых деформациях этих растворов также наблюдается поперечно-полосатая картина.

Из ЖК-растворов ЦЭЦ в смеси ТФУК – МХ различного состава с помощью стеклянных палочек легко вытянуть волокна при испарении растворителя на воздухе при комнатной температуре. На рис. 3 представлена рентгенограмма от таких волокон, характерная для высокоориентированного кристаллического полимера – рефлексы расположены на слоевых линиях, причем можно наблюдать до 5–6 слоевых линий. На третьей слоевой линии имеется достаточно четкий меридианальный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 5,09 Å. Рассчитанный по этому рефлексу период вдоль оси волокна равен 15,27 Å. Известно, что для целлюлозы и многих ее производных период вдоль цепи $c=10,3$ Å, что соответствует двум глюкозным остаткам, связанным винтовой осью второго порядка. Период же 15,2–15,4 Å и положение меридианального рефлекса на третьей слоевой линии свидетельствуют о том,

что в повторяющуюся единицу вдоль цепи ЦЭЦ входят три глюкозных остатка, связанных винтовой осью третьего порядка. Конформация спирали с винтовой осью третьего порядка наблюдалась и для других производных целлюлозы, образующих ЖК-растворы — гидроксипропилцеллюлозы [8], трикарбапилатцеллюлозы [9], трибензоилцеллюлозы [10], которые образуют спирали β_2 .

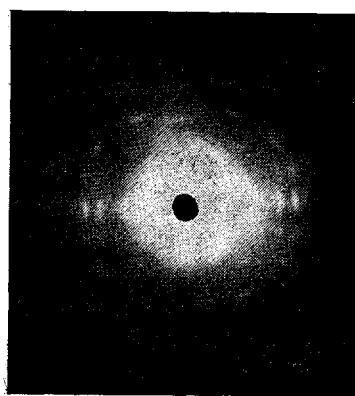


Рис. 3. Рентгенограмма волокна из анизотропного раствора ЦЭЦ в смеси ТФУК — МХ (2 : 1) $C=20\%$, сформованного сухим способом

флотации в смеси CCl_4 — толуол при 20° и оказалась равной $1,13 \text{ г}/\text{см}^3$. Ввиду небольшого количества наблюдаемых рефлексов пространственную группу определить не удалось.

Индексы hkl и межплоскостные расстояния d (наблюдаемые и рассчитанные) для кристаллической ЦЭЦ

hkl	$d, \text{ \AA}$		Относительная интенсивность	hkl	$d, \text{ \AA}$		Относительная интенсивность
	расчет	эксперимент			расчет	эксперимент	
100	13,92	—	—	121	4,83	4,82	оч. сл
010	10,96	—	—	301	4,44	—	—
110	8,61	8,61	оч. с	221	4,14	4,21	оч. сл
200	6,96	6,96	ср	311	4,12	—	—
210	5,88	—	—	321	3,45	—	—
020	5,48	—	—	112	5,71	5,77	оч. сл
120	5,10	5,01	ср	202	5,14	—	—
300	4,64	—	—	212	4,65	—	—
220	4,31	4,35	ср	122	4,24	4,25	сл
310	4,27	—	—	222	3,75	3,77	оч. сл
030	3,65	3,95	оч. сл	312	3,73	—	—
320	3,54	—	—	003	5,08	5,09	ср
130	3,53	—	—	113	4,38	4,46	ср
400	3,48	3,47	оч. сл	203	4,10	—	—
410	3,32	—	—	213	3,84	—	—
111	7,50	7,75	оч. сл	123	3,60	—	—
201	6,33	—	—	223	3,28	3,37	оч. сл
211	5,48	—	—	313	3,26	—	—
021	5,15	—	—				

Примечание. оч. с — очень сильная, с — сильная,ср — средняя, сл — слабая, оч. сл — очень слабая.

ЛИТЕРАТУРА

- Aspler J. S., Gray D. G. Macromolecules, 1979, v. 12, № 3, p. 562.
- Werbobj R. S., Gray D. G. Macromolecules, 1980, v. 13, № 1, p. 69.
- Tsutsui T., Tanaka R. Polymer J. 1980, v. 12, № 7, p. 473.
- So-Lan Tseng, Valente A., Gray D. G. Macromolecules, 1981, v. 14, № 3, p. 715.
- Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Panar M., Willcox O. B. Pat. 2 705 382 (BRD).

7. Кузенко Л. И., Славецкая П. А., Кленкова Н. И. Журн. прикл. химии, 1975, т. 48, № 2, 475.
8. Atkins E. D. T., Fulton W. S., Mills M. J. Tappi Conf. Papers. V Internat. Dissolving Palps Conf. Vienna, 1980, p. 208.
9. Zugemaijer P., Vogt U. Makromolek. Chem., 1983, B. 184, № 8, S. 1749.
10. Gutknecht W. Diplomarbeit, Institut fur Physikalische Chemie der TU Clausthal, 1983.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24.XII.1984

УДК 541.64:539.3

О КРИТИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Сизевич Т. И., Щебренко М. В.

Данная работа относится к проблеме получения ультратонких синтетических волокон из расплавов смесей полимеров. Цель работы — исследование вязкоупругих свойств расплавов и структурообразования в экструдатах смесей полимеров различной химической природы в критических режимах деформирования.

Исследовали смеси ПЭ (ПЭВП П-4040-Л (ГОСТ 16330-77)) со спирторастворимым сополиамидом (ПА 6/66 (ТУ 6-06-081-152-75)) (ПЭ СПА); ПП (ТУ 6-05-1105-78) с сополиамидом (ПП СПА) и ПОМ (СФД (ТУ 6-05-1543-79)) с сополиамидом (ПОМ СПА). ПОМ и полиолефины отличаются не только химической природой, но и степенью взаимодействия с матричным полимером, что позволило оценить влияние природы волокнообразующего полимера на процесс специфического волокнообразования. Вязкоупругие свойства расплавов смесей полимеров и процессы структурообразования оценивали по общепринятым методикам [1, 2].

Соотношение вязкостей расплавов волокнообразующего и матричного полимеров η_1/η_2 в смеси — определяющий параметр специфического волокнообразования, и при соотношении η_1/η_2 , существенно отличающемся от единицы, ультратонкие волокна не образуются [3]. Промышленные ПЭ и ПП характеризуются широким ММР, неньютоновским режимом течения и повышенной вязкостью расплава. Поэтому регулирование процесса структурообразования в смесях, содержащих ПЭ и ПП, возможно изменением напряжения сдвига τ вследствие различия в степени проявления аномалии вязкости расплавов полиолефинов и СПА. С повышением напряжения сдвига соотношение η_1/η_2 уменьшается и при $\tau = 10^5$ Па достигает единицы (рис. 1). В этом случае весь содержащийся в смеси полиолефин расходуется на образование ультратонких волокон.

Повышение τ приводит к достижению критических режимов деформирования, характеризующихся нарушением цилиндричности экструдата. Однако и в этих условиях возникает специфическое волокнообразование, волокна сохраняют стабильность в потоке, располагаясь по линиям искажения поверхности экструдата. Расплавы смесей полимеров при сдвиговом деформировании ведут себя подобно полимерам с широким ММР, для которых по кривой течения определение критических параметров деформирования затруднено. Поэтому τ_{kp} и $\dot{\gamma}_{kp}$ могут быть оценены по появлению нарушения цилиндричности экструдата. Исходя из изложенного выше, критические режимы деформирования следует рекомендовать для переработки расплавов смесей полиолефинов с сополиамидаами с целью получения ультратонких волокон и изделий из них, так как