

УДК 541.64:536.7:547.458.82

## ФАЗОВАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ НИТРОЦЕЛЛЮЗЫ

Пименов Г. Г., Нуриев Н. Х., Филиппова Н. М.,  
Чичиров А. А., Каргин Ю. М.

Методами ЯМР и точек помутнения изучены температурные переходы в концентрированных растворах НЦ с содержанием азота 13,5 и 14,01%. На кривых помутнения выделяются две области резкого изменения светорассеяния. Критическая концентрация, выше которой проявляются эти переходы, близка к предсказываемой теорией Флори для узкой двухфазной области. Наблюдаемые переходы сопровождаются аномальными изменениями спадов свободной индукции НЦ и времени поперечной релаксации молекул растворителя. На основании полученных результатов делается вывод о ЖК-природе происходящих переходов.

При объяснении быстрой поперечной релаксации молекул ацетона в растворах высокоазотной НЦ в работе [1] было высказано предположение о существовании быстро релаксирующей фазы, появляющейся в результате фазового расслоения. В данной работе методами ЯМР и точек помутнения приводятся дополнительные доказательства, свидетельствующие о ЖК-природе этого расслоения.

Исследовали образцы НЦ с содержанием азота 13,5, (НЦ-2,8) и 14,01% (НЦ-3), полученные из хлопковой целлюлозы по методике, описанной в работах [1, 2].

В качестве растворителя использовали дейтерированый ацетон с содержанием основного вещества 99,8%, полученный из Ленинградского отделения Всесоюзного объединения «Изотоп». Растворы готовили непосредственно в стеклянных ампулах, а затем запаивали. Перед измерениями образцы выдерживали при 70° в течение 1 сут. Одни и те же образцы использовали как для ЯМР-измерений, так и для получения точек помутнения.

Кривые помутнения получены при скорости нагревания 0,5 град/мин на приборе с автоматической записью на потенциометре.

Измерение спадов свободной индукции после 90° радиочастотного импульса длительностью 2,2 мкс проводили с накоплением сигнала на импульсном когерентном ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 22 МГц. Число накоплений менялось от 10 до 50 в зависимости от содержания полимера в растворе.

На рис. 1 приведены кривые помутнения раствора НЦ-3 в дейтероацетоне с концентрацией полимера  $w=0,45$  вес. долей. Кривые, снятые при нагревании и охлаждении не совпадают, т. е. наблюдается температурный гистерезис. На кривых помутнения проявляются две области резкого изменения светорассеяния. Наиболее четко эти переходы проявляются при охлаждении растворов. Зависимости температур начала помутнения при охлаждении от концентрации растворов представлены на рис. 2. Следует заметить, что для растворов с содержанием азота 11,90% таких переходов методом точек помутнения в интервале -40—+90° не обнаружено вплоть до концентраций  $w=0,55$ .

Приведенные на рис. 2 зависимости имеют вид кривых ликвидуса, характерных для растворов с кристаллическим расслоением. Следующие друг за другом два перехода при  $T_{жк}$  и  $T_k$  могут быть связаны с процессами ЖК-расслоения в высокозамещенных эфирах целлюлозы [3—5]. С уменьшением концентрации полимера в растворе оба перехода сближаются, а затем исчезают при некоторой  $w_{kp}$ , зависящей от степени нитрации. Критические концентрации для НЦ-2,8 и НЦ-3 найденные экстраполяцией разности  $\Delta T = T_{жк} - T_k$  к нулю, составляют 0,33 и 0,28 вес. долей, что соответствует концентрациям  $\varphi_{kp}$  0,195 и 0,165 об. долей (парциальный удельный объем НЦ в растворе принимается равным

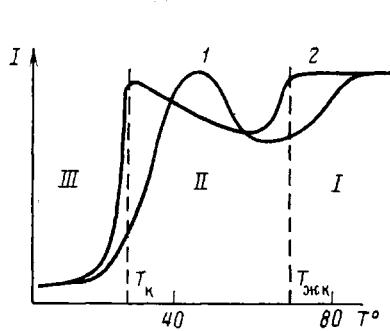


Рис. 1

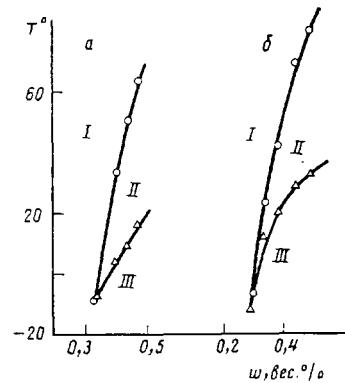


Рис. 2

Рис. 1. Кривая помутнения для раствора НЦ-3 в ацетоне- $D_6$  с  $w=0,45$  при нагревании (1) и охлаждении (2)

Рис. 2. Зависимость температур помутнения растворов НЦ-2,8 (а) и НЦ-3 (б) в ацетоне- $D_6$  от концентрации  $w$

$5,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  [6]). Эти значения  $\phi_{kp}$  близки к теоретически предсказываемой критической концентрации по приближенной формуле Флори:  $\phi_{kp} \approx 8d/A = 0,15-0,23$ , где  $d$  – поперечный размер цепи, равный 0,64 нм для неспирализированной молекулы НЦ и 1,0 нм для макромолекулы в виде  $5_2$ -спирали [7]:  $A$  – сегмент Куна, равный в среднем 34 нм [6, 8]. В работе [9] приводится значение  $\phi_{kp}=0,15$  для перехода раствора НЦ в ацетоне из изотропной области в двухфазную.

Кристаллический характер наблюдаемых переходов подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа и поляризационной микроскопии. Исследуемые образцы обладают частичным ДЛП в области II (рис. 2), а рентгенограммы, полученные ранее [1] при комнатных температурах, свидетельствуют о существовании дальнего порядка в ацетоновых растворах НЦ с  $w=0,46$ .

Рассмотрим результаты изучения растворов НЦ импульсным методом ЯМР. На рис. 3 приведены типичные кривые, наблюдаемые в температурных областях I, II и III (рис. 2), для растворов НЦ-3 в ацетоне- $D_6$ . В области I при  $T > T_{жк}$  исследуемые растворы НЦ находятся в студнеобразном состоянии, а наблюданная двухкомпонентность спада свободной индукции свидетельствует об их структурной неоднородности [10]. С некоторым приближением спады намагниченности в этой области можно аппроксимировать суммой двух экспонент

$$M(t) = p_g \exp(-t^2/T_{2g}^2) + p_l \exp(-t/T_{2l}),$$

где  $T_{2g}$  и  $T_{2l}$  – времена поперечной магнитной релаксации;  $p_g$  и  $p_l$  – относительные вклады гауссовой и лоренцевой компонент:  $p_g + p_l = 1$ ;  $t$  – время. В области II спады становятся более сложными и на них проявляются биения. При  $T < T_b$  биения сохраняются, но с понижением температуры они становятся менее заметными.

Из-за сложности кривых спада свободной индукции исследуемых систем в данной работе ограничились лишь выделением параметров медленно релаксирующей части спадов  $p_l$  и  $T_{2l}$  и времени  $t_m$ , при котором наблюдается максимум биений. Температурные зависимости этих параметров для раствора НЦ-3 в дейтероакетоне с  $w=0,49$  представлены на рис. 4. На этом же графике вертикальными линиями отмечены температуры  $T_{жк}$  и  $T_b$  для этого образца. Видно, что температура  $T_{жк}$  практически совпадает с температурой, при которой заметно проявляются биения при охлаждении раствора. В области второго перехода при  $T_b$  время поперечной релаксации  $T_{2l}$  начинает возрастать с понижением температуры.

Остановимся прежде всего на причине появления биений на кривых спада свободной индукции. Как известно [11], биения связаны с отколо-

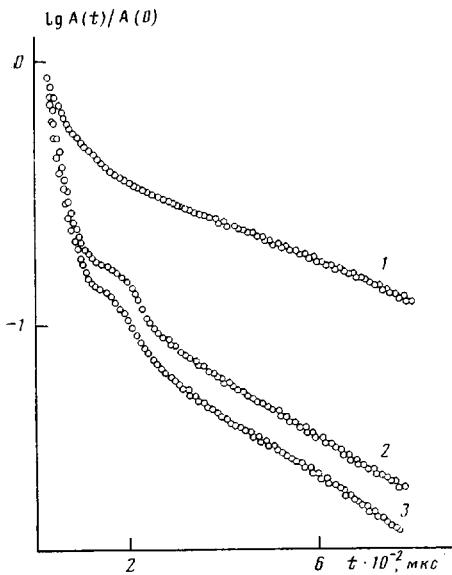


Рис. 3

Рис. 3. Спады свободной индукции НЦ-3 в растворах в ацетоне- $D_6$  при 90 (1), 48 (2) и 27° (3)

Рис. 4. Температурные зависимости населенности  $p_{\text{л}}$  (1), времени  $T_{2\text{л}}$  (2) медленно релаксирующей части спада свободной индукции и времени  $t_m$  (3) для растворов НЦ-3 в ацетоне- $D_6$  с  $w=0.5$ . Данные получены при охлаждении

Рис. 5. Температурная зависимость времени поперечной релаксации молекул ацетона в растворе НЦ-2,8 с  $w=0.51$ . Данные получены при нагревании

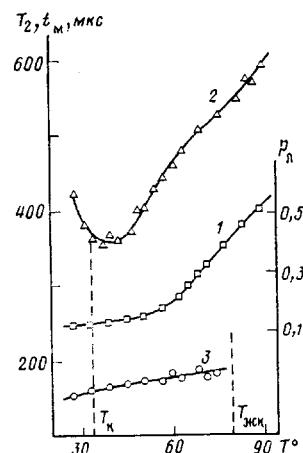


Рис. 4

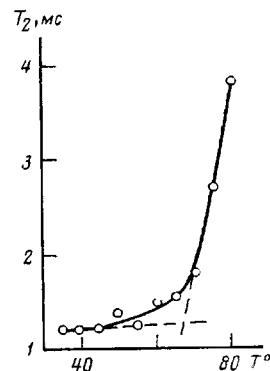


Рис. 5

нением формой линии ЯМР от гауссовой, что в свою очередь свидетельствует о появлении порядка в расположении резонирующих ядер [12]. Довольно часто [11–13] экспериментально наблюдаемые биения удается описать введением еще одной составляющей, описываемой функцией Абрахама

$$M(t) = \exp(-a^2 t^2/2) \sin bt/bt,$$

где параметр  $b$  определяется локальными магнитными полями ближайших магнитных ядер, а константа  $a$  обусловлена диполь-дипольным взаимодействием с остальными ядрами [12]. Легко показать, что время  $t_m$  связано с параметром  $b$  соотношением

$$b = 5\pi/2t_m$$

Важно отметить, что биения наблюдаются для НЦ с достаточно высоким содержанием азота ( $[N] \geq 13.0\%$ ) и не проявляются, например, для НЦ с  $[N]=11.90$ , у которого, как отмечалось, не обнаружено переходов и методом помутнения. Одной из возможных причин упорядоченности в растворах высокозамещенных НЦ является способность их макромолекул к образованию спиралей [4, 7] с последующим микрорасслоением ЖК-типа при  $\Phi > \Phi_{\text{кр}}$ . Монотонное уменьшение времени  $t_m$  (увеличение параметра  $b$ ) при понижении температуры (рис. 4), свидетельствует о постепенном замораживании теплового движения в ЖК-фазе.

Образование и плавление ЖК-фазы сказывается и на времени попечной магнитной релаксации  $T_2$  молекул растворителя. На рис. 5 приведена полученная при нагревании температурная зависимость  $T_2$ , измеренного методом Хана, молекул ацетона-Н<sub>6</sub> в растворе НЦ-2,8 с  $w=0,51$ . Температура резкого возрастания времени  $T_2$  достаточно хорошо совпадает с температурой начала плавления ЖК-фазы, определенной методом точек помутнения и равной 66°. Таким образом, обнаруженная ранее [1] быстрая магнитная релаксация молекул растворителя в высокоазотных НЦ обусловлена наличием ЖК-упорядоченности.

В области второго перехода при  $T_k$  время  $T_{2L}$ , характеризующее наиболее подвижную и менее концентрированную по полимеру фазу проходит через минимум (рис. 4). Аномальное температурное увеличение времени  $T_{2L}$  с понижением температуры может быть объяснено уменьшением концентрации полимера в этой фазе в результате последующего расслоения системы на изотопную разбавленную и анизотропную концентрированную фазы при попадании с понижением температуры в широкую область фазовой диаграммы, характерную для жесткоцепных полимеров [3]. Подобное предположение было сделано в работе [1] на основании результатов измерения коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в растворах низко- и высокоазотных НЦ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михелева Н. В., Марченко Г. И., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1516.
- Скирда Л. А., Косточки А. В., Чичиров А. А., Каргин Ю. М., Гарифзянов Г. Г. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, 1982. Т. 1. С. 173.
- Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977. С. 18, 66.
- Куличихин В. Г., Голова Л. К. // Химия древесины. 1980. № 3. С. 9.
- Navard P., Haudin J. M., Dayan S., Sixou P. // Polymer Letters. 1981. V. 19. № 3. Р. 379.
- Павлов Г. М., Козлов А. Н., Марченко Г. И., Цветков В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 284.
- Meader D., Atkins E. D. T., Harprey F. // Polymer. 1978. V. 19. № 12. Р. 1371.
- Браун В. // Целлюлоза и ее производные. Т. 1/Под ред. Байклза Н., Сегала Л., 1974. С. 157.
- Aharoni S. M. // Amer. Chem. Soc. 1981. V. 22. № 1. Р. 116.
- Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михелева Н. В., Марченко Г. И., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1186.
- Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. С. 407.
- Лундин А. А., Прогорков Б. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976, Т. 70. № 6. С. 2201.
- Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 624.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
17.VI.1986

#### PHASE HETEROGENEITY OF ACETONE SOLUTIONS OF CELLULOSE NITRATE

Pimenov G. G., Nuriev N. Kh., Filippova N. M., Chichirov A. A.,  
Kargin Yu. M.

#### Summary

Temperature transitions in concentrated CN solutions containing 13.5 and 14.01% of nitrogen have been studied using NMR and turbidity points methods. On turbidity curves two regions of the sharp change of light scattering are observed. The critical concentration above which the transitions are manifested is close to that predicted by the Flory theory for the narrow two-phase region. The transitions are accompanied by anomalous changes of decays of free induction of CN and time of lateral relaxation of solvent molecules. Basing on results obtained the LC nature of proceeding transitions is concluded.