

УДК 541.64:539.2

ГИДРОКСИЭТИЛЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЗА – ТЕРМОТРОПНО-МЕЗОГЕННЫЙ ПОЛИМЕР

© 1995 г. С. Я. Френкель, Г. А. Петропавловский, Ю. Н. Панов, А. К. Евсеев,
Л. И. Куценко, А. И. Григорьев, Н. С. Нестерова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 28.02.94 г.

Согласно данным ДСК, рентгеноструктурного анализа и поляризационной оптической микроскопии смешанный эфир целлюлозы – гидроксиэтилцианэтилцеллюзоза – обнаруживает в расплаве термотропно-мезогенный ЖК-порядок, который сохраняется в застеклованном состоянии. Реологическое поведение расплавов полимера в интервале 120–220°C обнаруживает черты, присущие другим ЖК-полимерам. Так, кривые течения характеризуются пределом текучести, который снижается с температурой. При этом в некоторой области температур (150–170°C) предел текучести остается практически постоянным, что не наблюдалось для других ЖК-полимеров. Кроме того, расплавы имеют очень высокие времена восстановления структуры после прекращения установившегося течения. Возникновение порядка при сравнительно невысоких степенях этерификации окисью этилена объясняется тем, что введение в макромолекулу цианэтильных групп, по-видимому, придает ей повышенную жесткость и усиливает межцепные взаимодействия.

Перспективность реализации ЖК-порядка в готовых полимерных изделиях очевидна, поскольку она сулит повышение прочностных свойств материала. Именно этим фактом объясняется широкий поиск новых полимерных материалов, способных проявлять ЖК-порядок, в том числе и среди производных целлюлозы, являющейся одним из самых распространенных природных полимеров.

Известен ряд публикаций, посвященных главным образом проявлению ЖК-порядка в растворах производных целлюлозы [1]. Тем не менее существуют определенные моменты, согласно которым больший интерес представляют термотропные системы. Так, формирование изделий предпочтительно осуществлять через стадию расплава. И далее, при образовании холестирического порядка, имеющего место у некоторых производных целлюлозы, пленочные изделия приобретают уникальные оптические свойства, заключающиеся в способности селективного отражения поляризованного света в определенном диапазоне длин волн [1]. Однако лишь у немногих производных целлюлозы обнаружено термотропное образование мезофазных структур. К ним относятся расплавы трифторацетоксипропилцеллюлозы [2], гидроксипропил- и гидроксиэтилцеллюлозы [3]. Большинство из них приобретают способность проявлять ЖК-порядок лишь при высоких степенях оксиалкилирования, достижение которых зачастую связано с техническими трудностями. Именно поэтому представляет практи-

ческий интерес смешанный эфир целлюлозы – гидроксиэтилцианэтилцеллюлоза (ГЭЦЭЦ), у которого ЖК-порядок обнаруживается при сравнительно низком молярном замещении окисью этилена. ГЭЦЭЦ является относительно новым производным целлюлозы, растворимым в органических растворителях. Химический состав этого полимера характеризуется двумя показателями: молярным замещением (МЗ) (число молей окиси этилена на ангидроглюкозное звено) и степенью замещения (СЗ) (количество гидроксильных групп глюкозного звена, замещенных цианэтильными группами). Первоначально цианэтильные группы при синтезе смешанного эфира целлюлозы вводили для придания изделиям из эфиров целлюлозы определенного уровня гидрофобности.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей реологического поведения расплавов ГЭЦЭЦ, обусловленных ЖК-порядком. Доказано существование этого порядка как в расплаве, так и в застеклованном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ГЭЦЭЦ получали дополнительной этерификацией гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ), синтезированной по методике [4]. Для этого измельченную ГЭЦ подвергали воздействию 18%-ного водного раствора едкого натра при 20°C в течение 2 ч, затем добавляли избыток

акрилонитрила. Реакцию цианэтилирования проводили при 6 - 10°C при периодическом перемешивании в течение 72 ч. Продукт реакции нейтрализовали 5%-ным раствором уксусной кислоты, отмывали водой, сушили и многократно пересаждали из метиленхлорида в этиловый спирт. Согласно данным элементного анализа, готовый продукт содержал 23% гидроксильных групп ($M_3 = 2$) и 9.8% азота ($C_3 = 3$). Характеристическая вязкость полимера в смеси 9 : 1 метиленхлорида и метанола при 20°C составляла 1.75 дL/g.

Градиентные зависимости вязкости в режиме постоянной скорости сдвига при заданной температуре измеряли на приборе ПИРСП [5] с рабочим узлом конус-плоскость (угол между образующей конуса и плоскостью 1°, диаметр конуса 40 мм) в интервале 120 - 220°C и скоростей сдвига 10^{-2} - 10 c^{-1} .

Оптические исследования, регистрирующие температурную область существования ЖК-полярного у ГЭЦЭЦ, проводили на поляризационном микроскопе марки "Böetius". Дифференциальная сканирующая калориметрия выполнялась на приборе ДСМ-2М при постоянной скорости изменения температуры 8 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена термограмма образца ГЭЦЭЦ, на которой наблюдается переход вблизи 50°C, соответствующий стеклованию T_c . Однако никаких пиков, указывающих на фазовый переход вблизи T_c , не наблюдается. Это позволяет предположить, что ниже T_c ГЭЦЭЦ находится в замороженном ЖК-состоянии. В изотропное состояние образец переходит при 185°C (наблюдаются размытый пик).

Согласно данным оптической микроскопии, пленка ГЭЦЭЦ проявляет выраженную анизотропию, обусловленную ЖК-полярностью. По мере повышения температуры изменяются цвет пленки и интенсивность ее окрашивания. При 190°C окрашивание исчезает, надо полагать, вследствие перехода в изотропное состояние. В области T_c никаких резких изменений оптических свойств пленки не наблюдалось.

Подтверждение данных ДСК и оптической микроскопии было получено методом РСА. У неориентированных образцов ГЭЦЭЦ при комнатной температуре на рентгенограмме (рис. 2а) наблюдается гало с $d = 10.7\text{ \AA}$, которое характеризует расстояние между цепями, и наружное гало с $d = 4.3\text{ \AA}$, характеризующее расстояние между боковыми группами цепей. С повышением температуры до 112°C кольцо с $d = 10.7\text{ \AA}$ становится лишь несколько более диффузным (рис. 2б) вследствие увеличения подвижности цепей, а

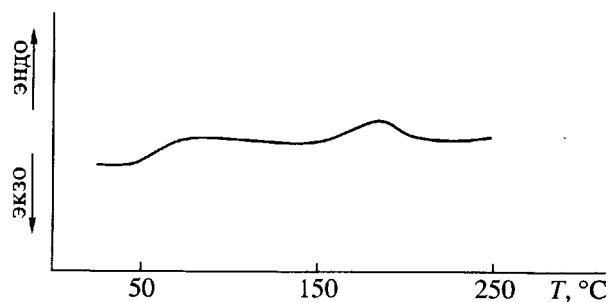


Рис. 1. Термограмма образца гидроксиэтилцианэтилцеллюзы.

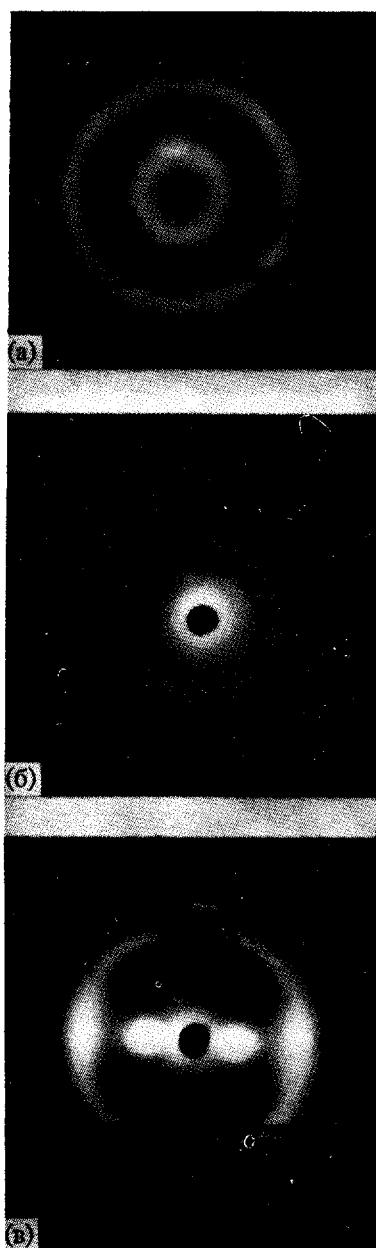


Рис. 2. Рентгенограммы ГЭЦЭЦ: а, б – неориентированные образцы при 20 (а) и 112°C (б); в – образец, сформованный при 150°C.

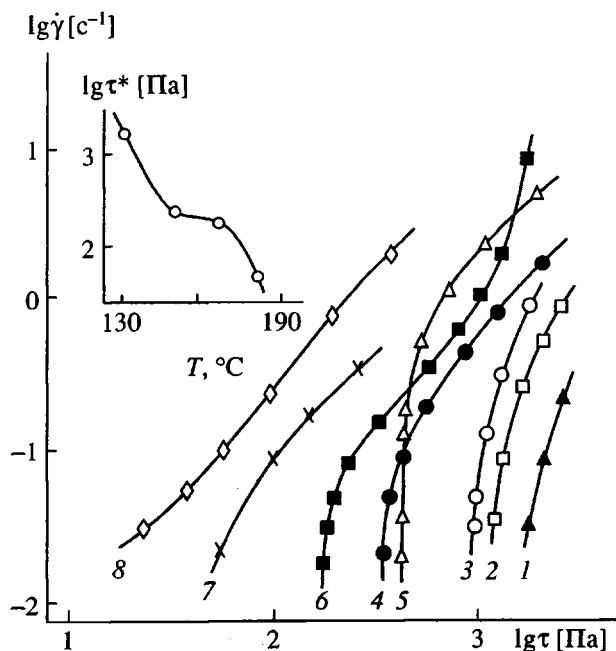


Рис. 3. Кривые течения расплава ГЭЦЭЦ при 120 (1), 130 (2), 140 (3), 150 (4), 170 (5), 180 (6), 200 (7) и 220°C (8). На вставке – температурная зависимость предела текучести расплава ГЭЦЭЦ.

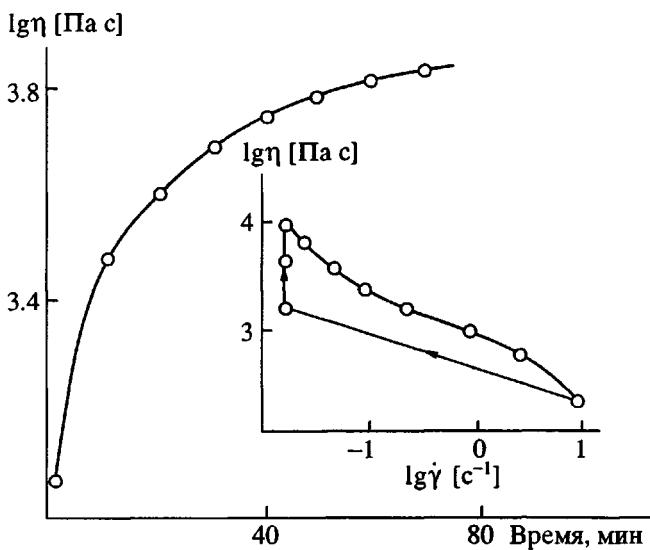


Рис. 4. Восстановление структуры расплава ГЭЦЭЦ во времени при 180°C и $\dot{\gamma} = -1.74, \text{ c}^{-1}$. На вставке – градиентная зависимость вязкости расплава ГЭЦЭЦ при 180°C.

наружное гало остается неизменным. Далее, рентгенограммы образцов (рис. 2в), сформованных из упорядоченного расплава, в целом не отличаются от рентгенограмм неориентированных образцов. Наблюдается лишь сгущение на эква-

торе гало с $d = 10.7 \text{ \AA}$ вследствие ориентации цепей. Все это указывает на постоянство ЖК-порядка в широком интервале температур, охватывающих расплавленное (до 190°C) и застеклованное (ниже 50°C) состояния.

Обнаруженный термотропный переход в расплаве ГЭЦЭЦ четко проявляется в реологическом поведении расплавов этого полимера.

Течение расплава ГЭЦЭЦ в ротационном вискозиметре начинается выше 100°C. Кривые течения расплавов ГЭЦЭЦ характеризуются явно выраженным пределом текучести в области существования ЖК-порядка (рис. 3), как и в других термотропно-мезогенных полимерах [6]. В области температур выше 190°C расплав становится обычной неньютоновской жидкостью. Величина предела текучести снижается с повышением температуры расплава, но в некоторой области она оказывается практически не зависимой от температуры (рис. 3а). В этой же области температур (150 - 170°C) наблюдается аномальное вязкостное поведение – кривые течения при разных температурах пересекаются. У других термотропных полимеров независимость предела текучести от температуры не наблюдалась. При этом существенно, что кривые течения при всех температурах хорошо воспроизводятся, тогда как у термотропных полиэфиров воспроизведение экспериментальных данных не всегда надежно из-за сильно-го влияния предыстории деформирования и нагревания [6].

Еще один реологический факт подтверждает существование ЖК-порядка в расплавах ГЭЦЭЦ – очень большие времена релаксации структуры после прекращения установившегося течения (рис. 4).

Полученные результаты однозначно указывают на то, что ГЭЦЭЦ при достаточно низких степенях этерификации является термотропным полимером. При охлаждении ЖК-порядок замораживается. По-видимому, введение цианэтильных групп в макромолекулу придает ей соответствующую жесткость и повышает энергию межцепочных взаимодействий, что позволяет реализовать ЖК-порядок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В.Г., Голова Л.И. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. Navard P., Zacharides A.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. P. 1089.

3. Jakota H. // Cellulose Chem. and Technol. 1986. V. 20. № 5. P. 487.
4. Хин Н.Н., Ротенберг И.М., Калинина В.И., Про-кофьев М.В. // Химия древесины. 1979. № 3. С. 69.
5. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Кулапов А.К., Богомо- лов В.М., Шахрай А.А., Рогов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
6. Болотникова Л.С., Билибин А.Ю., Евсеев А.К., Панов Ю.Н., Пиранер О.Н., Скороходов С.С., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1029.

Hydroxyethylcyanoethylcellulose: A Thermotropic Mesogenic Polymer

**S. Ya. Frenkel', G. A. Petropavlovskii, Yu. N. Panov, A. K. Evseev,
L. I. Kutsenko, A. I. Grigor'ev, and N. S. Nesterova**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – DSC and X-ray diffraction studies and polarization optical microscopy demonstrate that hydroxyethylcyanoethylcellulose (a mixed cellulose ether) shows thermotropic mesogenic LC order in melt. This order is retained in the glassy state. Between 120 and 220°C, the rheological behavior of the polymer melts is somewhat similar to that of other LC polymers. For example, rheological curves are characterized by yield value that decreases with an increase in temperature. However, in contrast to other LC polymers, in a certain temperature range (150 - 170°C), the yield value is virtually constant. In addition, the melts are characterized by very long times for structure recovery after the steady flow has been stopped. The fact that LC order is observed at relatively low degrees of etherification with ethylene oxide is explained by the fact that incorporation of cyanoethyl groups makes the macromolecules stiffer and enhances interchain interaction.