

УДК 541.64:535.35:547.458.82

## НАВЕДЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ В ПЛЕНКАХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 1995 г. Г. Н. Тимофеева, И. В. Федусенко, Н. А. Лашек, А. Б. Шиповская

Научно-исследовательский институт химии Саратовского государственного университета  
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83

Поступила в редакцию 15.07.94 г.

Обнаружено, что пары растворителей, образующих лиотропную ЖК-фазу с производными целлюлозы, вызывают эффект наведенной оптической анизотропии в готовых пленках на основе ацетатов целлюлозы. Кроме того, пары такого рода растворителей могут менять и оптическую активность полимера вплоть до изменения знака удельного оптического вращения.

Известно, что пленки и волокна с высокоориентированной структурой на основе ацетатов целлюлозы получают при формировании из растворов, находящихся в ЖК-состоянии. Однако в случае реализации такого состояния возникает ряд объективных трудностей: достаточно узкий круг растворителей, в которых идет образование лиотропной мезофазы на основе производных целлюлозы, а также необходимость использования высоких концентраций полимера в растворе [1].

Из ранее опубликованных работ [2, 3] известно, что пары подобного рода растворителей инициируют ориентационные процессы в ацетатных нитях, что сопровождается их самопроизвольным удлинением (по Флори это свидетельство того, что система полимер-растворитель переходит в мезофазу), а также аномальным ходом кривых сорбции, свидетельствующим о структурных перестройках в полимерной матрице [4].

Эффект самопроизвольного удлинения волокон и пластмасс на основе ацетатов целлюлозы известен. Однако это удлинение было незначительным [5, 6] и осуществлялось в процессе нагревания при достижении температуры стеклования. В силу своей повышенной жесткости и линейного строения макромолекулы целлюлозы и ее производных при достижении температур растекловывания стремятся принять более вытянутые конформации и самоудлинение в данном случае – результат этого.

Есть данные о самопроизвольном удлинении ацетатных нитей непосредственно в жидких средах, например, в растворе фенола, диоксана [7, 8]. Однако такой процесс воздействия на структуру полимера возможно идентичен влиянию паров, хотя он происходит непосредственно в среде растворителя, где могут протекать процессы и набухания, и частичного растворения. Следовательно, он мало поддается управлению и тем более изучению.

Благодаря обнаруженному эффекту самоудлинения ацетатных волокон под влиянием паров нитрометана [2, 3] (позже подтвержденному в работе [9]), нам удалось найти пути к управлению данным процессом. Важным моментом является то, что процесс самоудлинения можно было познать, разделить и изучить по стадиям, а также прервать воздействие паров на любой из них. Это позволило обнаружить те явления, которые неизвестны в литературе, например эффект, обратный самоудлинению, который проявляется в одних и тех же условиях в парах "мезофазогенного" растворителя нитрометана [2], а также вариации его при разбавлении нитрометана водой [3].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния паров специфических растворителей, образующих лиотропную ЖК-фазу, на структуру тонких полимерных пленок.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные образцы ацетатов целлюлозы, используемые для производства ацетатных нитей, с содержанием 54.5 - 55.6 и 60.1 - 60.9% связанной уксусной кислоты и средневязкостными молекулярными массами  $(68.0 - 72.0) \times 10^3$ . В качестве растворителей применяли технологический состав ацетона с водой (95 : 5) и метилхлорида с этанолом (90 : 10) квалификации ч.д.а. Пленки формировали из 3%-ных растворов путем полива на стеклянную подложку с зеркальной поверхностью. Толщина пленок составила 80 - 100 мкм. Обработку пленок парами растворителей (нитрометан и трифторуксусная кислота квалификации ч.д.а.) осуществляли в герметически закрытом сосуде, частично заполненном нитрометаном или трифторуксусной кислотой.

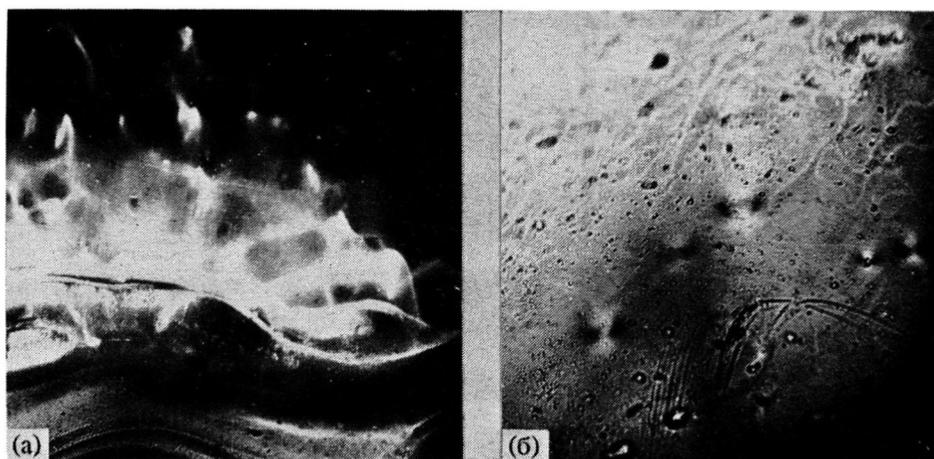


Рис. 1. Фотографии в поляризованном свете пленок ацетатов целлюлозы, обработанных парами трифторуксусной кислоты (а) и нитрометана (б).

Пленки предварительно закрепляли в специально сконструированном держателе с тем условием, что при изменении длины образца при обработке пленки беспрепятственно могли удлиняться. Для регистрации оптической активности использовали спектрополяриметр марки СПУ-Е. В качестве источника применяли ртутно-кварцевую лампу типа ДРШ-100 с длиной волны 579 нм. Условия эксперимента стандартные. Наведен-

ную оптическую анизотропию контролировали на поляризационном микроскопе МПСУ-1. Фотографии в поляризованном свете получали с помощью фотоаппарата "Зенит".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что изотропные ацетатные пленки под влиянием паров нитрометана и трифторуксусной кислоты приобретают оптическую анизотропию: пленки после кратковременной обработки из черных превращаются в светящиеся (рис. 1а). В обработанных парами нитрометана пленках появляются структуры с мальтийскими крестами, что хорошо видно на фотографии (рис. 1б).



Рис. 2. Изменение удельного оптического вращения ацетатов целлюлозы, модифицированных парами трифторуксусной кислоты (1) и нитрометана (2).

Как известно, целлюлоза и ее производные относятся к классу оптически активных полисахаридов. Было обнаружено, что пары использованных растворителей активно влияют и на оптическую активность; под влиянием их воздействия величины удельного оптического вращения полимера могут варьироваться в широких пределах, причем с изменением знака на противоположный (рис. 2). Иными словами, воздействие паров такого рода растворителей способно перевести холестерическую спираль, например из вращающей плоскость поляризации вправо в левовращающую.

До сих пор большое число работ посвящено изучению влияния на стереохимическую структуру полимеров только сильных магнитных и электрических полей и жестких ионизирующих излучений. И необычайно мало опубликовано работ по исследованию воздействия паров растворителей на структуру полимера. Мы полагаем, что влияние паров некоторых специфических растворителей, обнаруженное нами, может быть

приравнено к действию такого рода ионизирующих излучений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. Тимофеева Г.Н., Толкунова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 869.
3. Тимофеева Г.Н., Проценко Н.В., Федусенко И.В. // Хим. волокна. 1989. № 2. С. 13.
4. Sevostyanov V., Timofeeva G., Shipovskaya A., Losgacheva V. // Abstrs. 14th Intern. Liq. Crys. Conf. Pisa, 1992. V. 2. P. 758.
5. Фридман О.Н., Наймарк Н.И., Малинин Л.Н., Владимиров Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 512.
6. Буфетчикова О.Я., Юсупова Л.Д., Мельцер Ю.А., Волкова Л.А. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. "Теория и практика формирования химических волокон". Мытищи, 1983. С. 51.
7. Evseev A.K., Rapov Yu.N., Frenkel S.Ya. // Acta Polymerica. 1983. V. 34. № 7. S. 381.
8. Бельникевич Н.Г., Болотникова Л.С., Наймарк Н.И., Хрипунов А.К., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 37.
9. Азизов Ш.А., Садыкова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 429.

## Induced Optical Anisotropy in Cellulose Acetate Films Exposed to Solvent Vapors

G.N. Timofeeva, I. V. Fedusenko, N. A. Lashek, and A. B. Shipovskaya

Research Institute of Chemistry, Saratov State University  
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410026 Russia

**Abstract** – Exposure of cellulose acetate films to vapors of solvents that are capable of forming lyotropic liquid-crystallike phases with cellulose derivatives leads to the appearance of induced optical anisotropy in the films. Moreover, these vapors affect the optical activity of the polymer, and may even change the sign of optical rotation.