

УДК 541.64:547.458.81:535.58

## ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

© 2001 г. О. А. Ханчик\*, Л. К. Голова\*\*, О. Е. Бородина\*\*,  
Т. Б. Крылова\*\*, Д. В. Лошадкин\*

\*Московский государственный университет прикладной биотехнологии  
109316 Москва, ул. Талалихина, 33

\*\*Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон  
141009 Мытищи, Московская обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 06.07.2000 г.  
Принята в печать 13.12.2000 г.

Методами измерения интенсивности пропускания света в скрещенных поляроидах и малоуглового рассеяния поляризованного света исследованы условия возникновения оптической анизотропии и надмолекулярных структур в 20–50%-ных растворах целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде при разных температурах. Определены параметры анизометрических структур (длина, диаметр, среднеквадратичный угол разориентации) в неориентированных и ориентированных 50%-ных растворах при нагревании и релаксации после деформации. Изменение оптической анизотропии в 50%-ных растворах целлюлозы при температурно-концентрационных превращениях и структурно-ориентационных процессах, по-видимому, обусловлено образованием полимерной мезофазы. В то же время проведенные эксперименты не позволяют сделать однозначные выводы о типе мезофазы растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде.

Появление оптической анизотропии в концентрированных растворах и гелях полимеров обычно указывает на возникновение надмолекулярных образований, чаще всего аморфно-кристаллических структур или доменов ЖК-фазы. Эти анизотропные структуры, размеры которых сопоставимы с длиной волны видимого света, в зависимости от их природы могут оказывать благоприятное или неблагоприятное влияние на свойства формуемых волокон и пленок. Для аморфно-кристаллических систем прочность и удлинение образцов увеличивается с уменьшением размеров сферолитов [1]. При их равных размерах максимальная прочность достигается в случае более малых размеров внутренних структурных элементов сферолитов [2]. Образование в концентрированных растворах полимеров ЖК-фазы как правило приводит к существенному упрочнению волокон и пленок [3]. Например, при образовании холестерической мезофазы, которая, как полагают авторы большинства работ, характерна для растворов производных целлюлозы [4, 5] и растворов цел-

люлозы в прямых растворителях [6–10], прочность образцов повышается на 20–30%.

Проведенные в последнее время экспериментальные и теоретические исследования позволили охарактеризовать ЖК-состояние для большого числа эфиров целлюлозы. Однако литературных данных о ЖК-состоянии целлюлозы в прямых растворителях сравнительно мало, несмотря на значение этого вопроса в связи с перспективой формования гидратцеллюлозных волокон без применения сероуглерода. Основная проблема заключается в сложности получения высококонцентрированных растворов целлюлозы даже в таком хорошем с термодинамической точки зрения растворителе целлюлозы как N-метилморфолин-N-оксид (ММО) [6].

Впервые ЖК-состояние в растворах целлюлозы в ММО, содержащих до 25% целлюлозы, было описано в работе [11]. Однако, как показали более поздние исследования, обнаруженная авторами оптическая анизотропия и особенности реологического поведения были обусловлены фазовой неоднородностью высококонцентрированных растворов и эффектом фотоупругости [12].

E-mail: loshadkin@mail.ru (Лошадкин Дмитрий Владимирович).

Дальнейшее развитие работ в этом направлении позволило найти принципиально новое решение проблемы прямого растворения целлюлозы в ММО, позволившее получать высококонцентрированные растворы, содержащие до 50% целлюлозы [13]. При предварительной твердофазной обработке целлюлозы и кристаллического ММО (содержание воды 1–3%) в условиях одновременного воздействия сдвиговых деформаций, сжатия и вынужденного пластического течения между целлюлозой и ММО протекает реакция твердофазного комплексообразования. Образующиеся высококонцентрированные твердые растворы при последующем воздействии температуры и деформации плавятся и переходят в текущее состояние с высокой степенью гомогенности. В результате проведения калориметрических, рентгеноструктурных и реологических исследований таких гомогенных растворов было установлено, что оптическая анизотропия растворов, содержащих менее 45% целлюлозы, обусловлена кинетическими факторами, а именно, медленной релаксацией вынужденной ориентации, формирующейся в процессе получения растворов. Термодинамически равновесное анизотропное состояние реализуется в растворах, содержащих более 45% целлюлозы [14].

Цель настоящей работы – исследование температурно-концентрационных условий возникновения оптической анизотропии и надмолекулярной структуры в концентрированных растворах целлюлозы в ММО с помощью измерения интенсивности пропускания света в скрещенных поляроидах и малоуглового рассеяния поляризованного света.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись 20, 25 и 50%-ные растворы целлюлозы в ММО. Для их приготовления использовали байкальскую целлюлозу СП ~ 500 и ММО, содержащий 1–3%  $H_2O$  ( $T_{пл} = 150–170^{\circ}C$ ). Растворение проводили по твердофазному методу через стадию образования высококонцентрированных твердых растворов [13]. Перед проведением экспериментов высоковязкие концентрированные растворы целлюлозы в ММО помещали в герметичную кювету, задавали постоянную толщину слоя раствора между стеклами, которая определялась толщиной тефлоновой прокладки, равной 0.25 мм. Затем кювету нагревали до 110–130°С и далее охлаждали до 20°С. Повторное нагревание проводили до температуры полного исчезновения оптической анизотропии. Образцы выдерживали в таких условиях 10–30 мин. Контроль за этим процессом осуществляли по до-

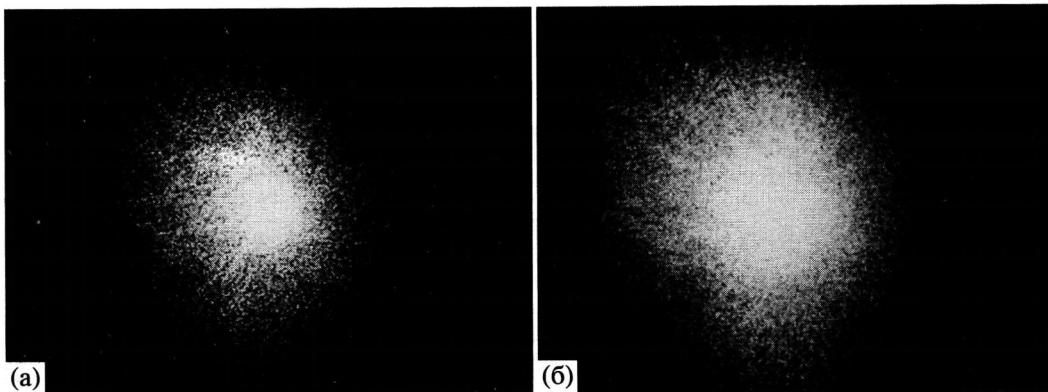
стижению минимального значения величины светопропускания в скрещенных поляроидах.

Исследовали растворы, оклажденные до 20°С и выдержаные после охлаждения в течение времени, достаточного для полной стабилизации светопропускания. С помощью этого методического подхода исключались искажения, вносимые в поляризационно-оптические исследования анизотропией напряжений в высоковязком концентрированном растворе и влияние эффекта фотоупругости. Объектами сравнения служили 40%-ные ЖК-растворы диацетата целлюлозы (ДАЦ) со степенью замещения  $\gamma = 55–56\%$  и степенью полимеризации 300–350, которые образуют анизотропную фазу в трифтормукусной кислоте (ТФУК) [15].

Исследования проводили методами измерения интенсивности светопропускания в скрещенных поляроидах и малоуглового рассеяния поляризованного света на установках, оптические схемы которых приведены в работе [16]. Эти методы особенно эффективны для изучения кинетики образования надмолекулярных структур, так как непосредственно “настроены” на оптическую анизотропию последних [17, 18].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые растворы, содержащие 20% целлюлозы в ММО, после обработки в описанном выше режиме нагревание–охлаждение были полностью изотропны и не обнаруживали  $H_v$ -картины рассеяния и светопропускания в скрещенных поляроидах при любых температурах.  $H_v$ -картина рассеяния от 25%-ных растворов имеет вид слабого диффузного пятна (рис. 1а), интенсивность которого значительно меньше, чем в  $V_v$ -картине рассеяния (рис. 1б). Это свидетельствует о том, что основной вклад в интенсивность  $V_v$ -рассеяния вносят флуктуации плотности среды. Оптически анизотропных структур, сопоставимых с длиной волны падающего света  $\lambda = 0.6328$  мкм, не наблюдали. В то же время на больших радиальных углах рассеяния просматривается слабая фоновая интенсивность (на рис. 1 не видна ввиду ее малой величины). Анализ таких картин рассеяния показывает, что при  $c = 25\%$  в растворе уже имеются упорядоченные ассоциации макромолекул, обладающие определенной оптической анизотропией единицы рассеивающего объема. Однако размеры таких структур гораздо меньше  $\lambda$ , поэтому для их характеристики необходимо использовать метод светорассеяния на больших углах. О появлении определенной оптической анизотропии с увеличением концентрации свидетельствует также



**Рис. 1.**  $H_v$  (а) и  $V_v$  (б) картины рассеяния поляризованного света от 25%-ных растворов целлюлозы в ММО. Температура 20°С.

возрастание интегральной интенсивности светопропускания при  $c = 25\%$  (рис. 2).

$H_v$ - и  $V_v$ -картины рассеяния от 50%-ных растворов сопоставимы по интенсивности и имеют круговую форму (рис. 3а, 3б). Известно, что в данном случае интенсивность светорассеяния обусловлена флуктуациями ориентации среды [19].  $H_v$ -картины такого типа характерны для оптически анизотропных сред с хаотически расположеными стержнеподобными элементами микронных размеров. Это типично для нематических жидкых кристаллов и наблюдалось ранее в ЖК-растворах жесткоцепного поли-*n*-бензамида [20]. Как видно из рис. 2, с повышением концентрации до 50% величина интегральной интенсивности светопропускания в скрещенных поляроидах практически выходит на насыщение. Такая зависимость изменения интенсивности  $I_{\text{отн}}$  свидетельствует об образовании в растворе оптически анизотропной текстуры, как это происходит при лиотропном переходе в нематическое состояние. В то же время на других участках этого же раствора можно наблюдать  $H_v$ -картины рассеяния  $x$  типа, с равномерным убыванием интенсивности по  $\theta$  при азимутальном угле рассеяния  $\mu = 45^\circ$  (рис. 3в). Такие картины, характерные для холестерических жидких кристаллов с шагом закручивания спирали  $P \gg \lambda$  [21] наблюдали ранее в растворах полипептидов [22] и производных целлюлозы [15, 23]. Следует отметить, что в равновесном состоянии ЖК-растворов производных целлюлозы обычно  $P \sim \lambda$  и соответственно наблюдается  $H_v$ -картина рассеяния  $x$  типа (рис. 3г). Расчет картины рассеяния, приведенной на рис. 3б путем ее фотометрирования позволил определить длину  $L$  и диаметр  $D$  анизометрических структур, а также качественно оценить изменение этих параметров в

процессе нагревание-охлаждение. При этом использовали соотношение [23]

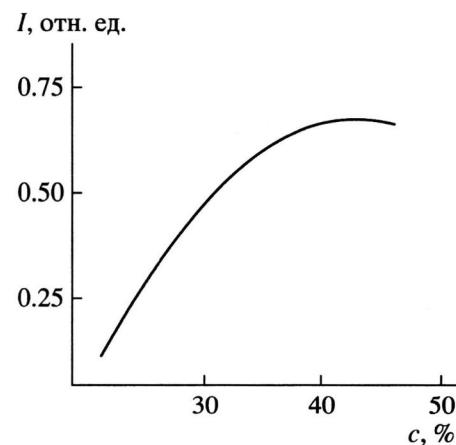
$$I_{H_v}^{\text{diff}} \sim \exp\left(-h \frac{\pi D}{2}\right)^2 \frac{\cos^4 \frac{\theta}{2}}{L h},$$

где  $I_{H_v}^{\text{diff}}$  и  $h$  экспериментально определяемые величины:

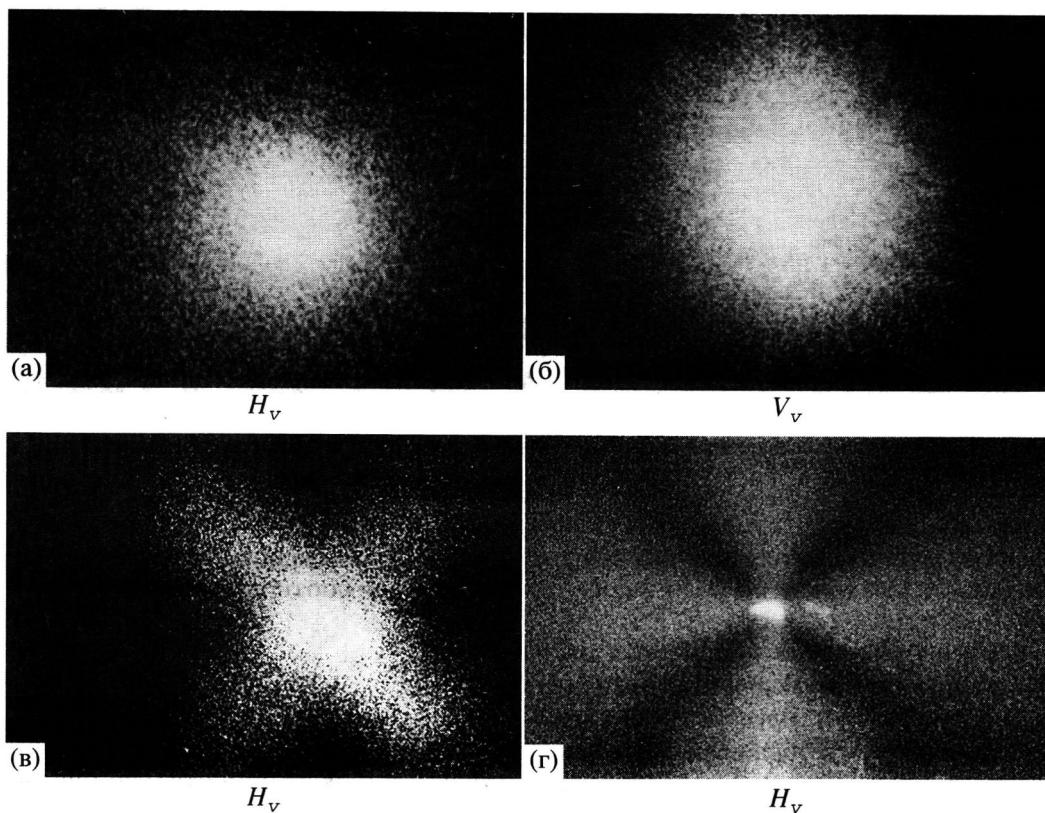
$$h = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

$$I_{H_v}^{\text{diff}} = |I_{H_v}(\mu = 45^\circ) - I_{H_v}(\mu = 0)|$$

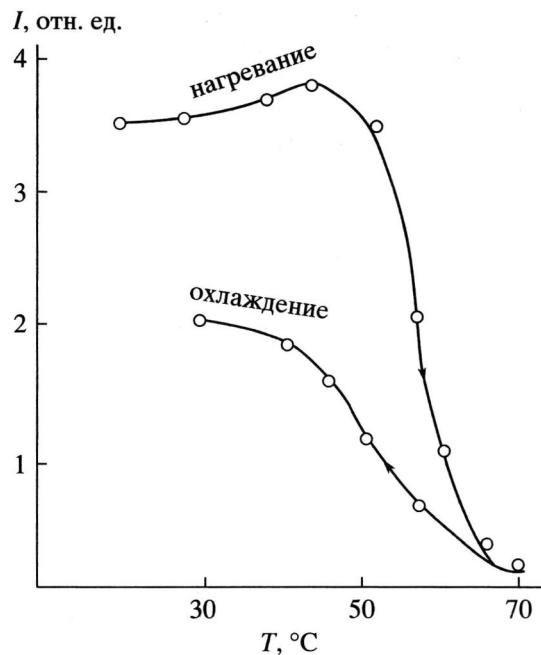
Проведенный расчет показал, что для 50%-ных растворов целлюлозы в ММО  $L = 10.4$  мкм,  $D = 1.2$  мкм. По порядку эти величины согласуются с аналогичными результатами, полученными от образцов сравнения с ЖК-структурой – растворо-



**Рис. 2.** Зависимость интегральной интенсивности светопропускания от концентрации растворов целлюлозы в ММО.



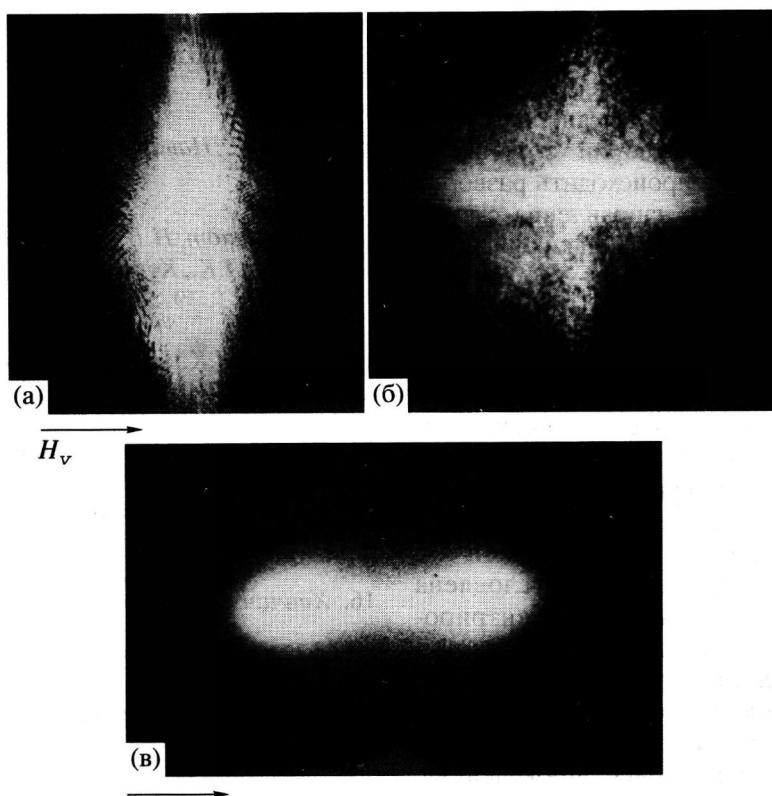
**Рис. 3.** Картинны рассеяния света от различных участков образца 50%-ного раствора целлюлозы в ММО (а–в) и 40%-ного раствора ДАЦ в ТФУК (г).



**Рис. 4.** Зависимость интегральной интенсивности светопропускания 50%-ного раствора целлюлозы в ММО от температуры.

ров ДАЦ в ТФУК и других производных целлюлозы [24]. Нагревание образцов приводит к уменьшению интенсивности проходящего поляризованного света в скрещенных поляроидах (рис. 4). Восстановление структуры до первоначального вида происходит в течение 8 ч и сопровождается равномерным увеличением светопропускания. Аналогичный ход кривой интенсивности светопропускания наблюдали ранее при фазовом переходе жидкий кристалл  $\rightleftharpoons$  изотропная жидкость в нематических ЖК-растворах полигетероариленов [25]. Анализ изменения картин рассеяния в процессе нагревание–охлаждение показал, что исчезновение свечения образца при нагревании сопровождается структурными превращениями в сторону уменьшения линейных размеров стержнеподобных структур при одновременном увеличении отношения их длины к диаметру. При охлаждении наблюдается обратный процесс роста таких структур с уменьшением степени их анизометричности.

После ориентации 50%-ного раствора, происходящей при деформации образца в соответствии с методом [26], имеет место переход от круговой или четырехлепестковой картин рассеяния (рис. 3а, 3б)



**Рис. 5.** Картинь рассеяния света от 50%-ного раствора целлюлозы в ММО, ориентированного (а), через 24 ч после деформирования (б), а также ориентированного 40%-ного раствора Дац в ТФУК (в).

к эллиптической, вытянутой в направлении, перпендикулярном деформированию (рис. 5а). Такая картина рассеяния указывает на образование анизометрических элементов, ориентированных в направлении сдвига [27]. Ранее подобную картину наблюдали в ориентированных растворах нематического жидкокристаллического поли-*n*-бензамида [20].

Рассеяние света анизотропными структурами правильной формы, аналогично рассеянию от полимерной пленки при ее деформировании. Таким образом, путем фотометрирования  $H_v$  и  $V_v$  эллиптических картин рассеяния и последующего расчета по формулам, приведенным в работах [28, 29], можно определить размеры и среднеквадратичный угол разориентации таких структур  $\langle c^2 \rangle^{1/2}$ . Обнаружено, что для ориентированного 50%-ного раствора целлюлозы в ММО  $L = 35$  мкм,  $D = 0.75$  мкм,  $\langle c^2 \rangle^{1/2} = 8^\circ - 9^\circ$ .

При длительной релаксации (спустя сутки) происходит перераспределение интенсивности в эллиптической  $H_v$ -картине рассеяния (рис. 5а) по углу  $\mu$ , приводящие к образованию расположенных взаимно перпендикулярных дискретных рефлексов рассеяния (рис. 5б). Приблизительно одинаковые раз-

меры переходных картин рассеяния, наблюдаемых в процессе релаксации, свидетельствуют о том, что в структурных превращениях на различных стадиях участвуют анизометрические элементы, геометрические размеры которых близки к тем, которые характерны для структуры неориентированного раствора. На рис. 5в показана типичная для ориентированных ЖК-растворов производных целлюлозы  $H_v$ -картина рассеяния, расположение дискретных максимумов на которой совпадает с направлением деформирования. Такая картина рассеяния соответствует анизотропной текстуре с ориентацией структурных элементов перпендикулярно к направлению сдвига, что отчетливо наблюдается в скрещенных николях поляризационного микроскопа. Однако подобных явлений при сдвиговой деформации и последующей релаксации концентрированные растворы целлюлозы в ММО не наблюдали.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возникновении оптической анизотропии в концентрированных растворах целлюлозы в ММО, обусловленной наличием элементов надмолекулярной структуры как в неориентированном состоянии, так и возникающих при деформации. В то же время существует принципиаль-

ное отличие оптически анизотропных систем на основе целлюлозы в ММО от ЖК-растворов производных целлюлозы, заключающееся в своеобразном структурном "отклике" на внешние воздействия. В первом случае, по теории "стержнеподобного" рассеяния, должен происходить разворот частиц большой осью вдоль направления сдвига, что характерно для нематических жидкокристаллов. Во втором случае наблюдаемое образование перпендикулярно ориентированной структуры в большей степени свойственно холестерическим ЖК-растворам.

Таким образом, проведенные оптические исследования не позволяют сделать однозначного вывода о природе мезоморфной текстуры концентрированных растворов целлюлозы в ММО. Неоднозначность в отнесении наблюданной оптически анизотропной структуры обусловлена фазовой неоднородностью высококонцентрированных растворов целлюлозы при концентрациях выше 45%. Возможно, что в таких растворах наряду с мезофазой присутствуют неравновесные структуры, затрудняющие более точную идентификацию системы. Тем не менее, проведенные поляризационно-оптические исследования могут свидетельствовать об образовании в растворах целлюлозы в ММО (при концентрациях целлюлозы выше 45%), термодинамически устойчивой ЖК-фазы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Соколова Т.И., Шапошникова Т.К. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 5. С. 1156.
2. Marikhin V.A., Miasnikova L.P. // J. Polym. Sci. C. 1972. V. 38. P. 195.
3. Сверхвысокомодульные полимеры. М.: Химия, 1983. С. 272.
4. Liquid Crystal Polymers / Ed. by Plate N. A. New York: Plenum Press, 1993. P. 264.
5. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
6. Прозорова Г.Е., Иовлева М.М., Диброва А.К., Белоусов Ю.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 412.
7. Chanzy H., Nourot C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 10. P. 1909.
8. Paitel D.L., Gilbert R.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 271.
9. McCormic C.Z. // Polym. Prept. 1983. V. 24. № 2. P. 271.
10. Петрова Л.В., Ханчик О.А. // Тез. докл. 6 Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 1990. С. 80.
11. Navard P., Haudiu I. // Brit. Polym. J. 1980. V. 12. № 4. P. 176.
12. Блейшигидт Н.В., Древаль В.Е., Бородина О.Е., Голова Л.К., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1511.
13. Голова Л.К., Романов В.В., Лушина О. Б. Пат. 1645308 РФ. 1992.
14. Голова Л.К. // Хим. волокна. 1996. № 1. С. 13.
15. Юнусов Б.Ю., Ханчик О.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 414.
16. Ханчик О.А. // Хим. волокна. 1986. № 4. С. 6.
17. Magil J.H. // Polymer. 1961. V. 2. № 3. P. 221.
18. Stein R.S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1969. V. 6. № 1. P. 125.
19. Stein R.S. // Coll. Int. Sci. 1968. V. 27. № 3. P. 336.
20. Ханчик О.А., Серков Н.Т. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 579.
21. Морозов Н.В., Ханчик О.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 337.
22. Hashimoto T., Ijitsu T., Kawai H. // Polym. J. 1980. V. 12. № 10. P. 745.
23. Hashimoto T., Yamaguchi K., Kawai H. // Polym. J. 1977. V. 9. № 4. P. 405.
24. Сокаррес А., Ханчик О.А. // Препр. 5 Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин, 1990. Т. 5. С. 87.
25. Диброва А.К., Кустарев Е.В., Ханчик О.А., Серков Н.Т., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1311.
26. Viney C., Putnam W.S. // Polymer. 1995. V. 36. № 9. P. 731.
27. Rhodes M.B., Stein R.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 9. P. 1539.
28. Баранов В.Г., Волков Т.И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 9. С. 1565.
29. Бресткин Ю.В., Рашидов Д. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 1953.

## Optical Anisotropy of Concentrated Cellulose Solutions in N-Methylmorpholine N-Oxide

O. A. Khanchich\*, L. K. Golova\*\*, O. E. Borodina\*\*, T. B. Krylova\*\*, and D. V. Loshadkin\*

\**Moscow State University of Applied Biotechnology,  
ul. Talalikhina 33, Moscow, 109316 Russia*

\*\**NPO Khimvolokno,  
ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow oblast, 141009 Russia*

**Abstract**—Conditions for the appearance of optical anisotropy and supermolecular structure in 20–50% solutions of cellulose in N-methylmorpholine N-oxide at various temperatures were studied by measuring optical transmission in crossed polaroid filters and small-angle scattering of polarized light. Parameters of anisometric structures (length, diameter, root-mean-square angle of orientational disorder) were determined for both non-oriented and oriented 50% solutions subjected to heating and postdeformation relaxation. Changes in optical anisotropy of cellulose 50% solutions with temperature- and concentration-induced transformations and processes of structural orientation seem to be due to the formation of a mesophase. However, experimental results obtained do not allow unambiguous conclusions on the type of the mesophase for cellulose solutions in N-methylmorpholine N-oxide.