

УДК 541.64.547.458.532.73:536.7:539.3

**РАСТВОРЫ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ  
В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ:  
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, РЕОЛОГИЯ,  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДАТОВ**

© 2002 г. В. Г. Куличихин\*, В. Е. Древаль\*, А. М. Шаталова\*,  
Л. К. Голова\*, А. Ю. Билибин\*\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

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

Поступила в редакцию 26.04.2002 г.  
Принята в печать 17.06.2002 г.

Впервые получены растворы смесей целлюлозы и термотропных линейных ЖК-полимеров – полидекаметилтерефталоидиоксибензоата и полиоксипропиленгликольтерефталоил-бис-(4-оксибензоата) – в N-метилморфолин-N-оксиде. Суммарное содержание полимеров в растворе составляло 20%, соотношение целлюлозы : ЖК-полимер варьировали от 20 : 0 до 0 : 20 с шагом по концентрации 1–2%. В концентрированных растворах целлюлозы, ЖК-полимеров и их смесей двойное лучепреломление отсутствует, т.е. они являются изотропными системами. Введение в концентрированный раствор целлюлозы небольшого количества ЖК-полимеров вызывает снижение вязкости в 3–4 раза. При концентрации ЖК-полимера 8–10% формование раствора смеси на воздухе приводит к получению затвердевающих в результате кристаллизации N-метилморфолин-N-оксида экструдатов, в которых ЖК-полимер распределен в виде тонких анизодиаметрических включений диаметром в доли микрона. Такие экструдаты после удаления из них N-метилморфолин-N-оксида обладают повышенной прочностью и жесткостью по сравнению с целлюлозными экструдатами.

## ВВЕДЕНИЕ

Последние 10–15 лет растворы целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО) привлекают пристальное внимание исследователей из-за значительных преимуществ ММО как активного и экологически чистого прямого растворителя целлюлозы [1–5]. В настоящее время в мире производится до 120000 тонн в год целлюлозных волокон из этих растворов. Высокая растворяющая способность ММО по отношению к целлюлозе приводит к получению высококонцентрированных прядильных растворов с высокой вязкостью, что существенно затрудняет их переработку и делает актуальной проблему снижения вязкости. Реологические свойства растворов целлюлозы в ММО исследованы в работах [6–8], причем основной целью этих работ было выяснение особенностей взаимодействия как между молекулами раствори-

теля и целлюлозы, так и макромолекул целлюлозы друг с другом. Задача снижения вязкости растворов целлюлозы в ММО в этих работах не ставилась.

Весьма распространенным способом изменения вязкости расплавов полимеров является добавление небольшого количества других полимеров. В этом отношении особенно эффективны ЖК-полимеры, которые при невысокой концентрации (5–10%) способны существенно снижать вязкость основного полимера [9]. ЖК-добавки при течении расплава смеси по каналам образуют маловязкие жидкые струи, которые приводят к снижению вязкости композиции в целом, а после охлаждения (затвердевания) – к образованию высокопрочных волокон, армирующих полимер-матрицу. В ряде случаев такие смесевые композиты обладают повышенными механическими характеристиками.

E-mail : ved@ips.ac.ru (Древаль Вадим Евгеньевич).

В свете этих данных в настоящей работе изучили возможность совместного растворения в ММО целлюлозы и алкиленароматических ЖК-сополиэфиров. Исследовали реологические свойства растворов, температуры переходов, а также механические характеристики сформованных из совместных растворов материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали байкальскую целлюлозу, полученную из хвойных пород, со степенью полимеризации 600. Целлюлоза содержала 8% воды, что отвечало ее равновесной сорбции при нормальных условиях. Из семейства ЖК-полимеров выбрали сополиэфиры, содержащие мезогенную группу и гибкую развязку: полидекаметилентерофталоиддиоксибензоат (полимер I) и полиоксипропиленгликольтерефталоил-бис-(4-оксибензоат) (полимер II). Их ММ были в пределах  $3-4 \times 10^5$ , а температура переходов кристалл-жидкий кристалл и жидкий кристалл-изотропный расплав для полимера I составляли 160 и 185°C, а для полимера II – 80 и 195°C соответственно.

В отличие от таких волокнообразующих полимеров как ПЭТФ, ПА-66, ПАН [10] и полностью ароматических сополиэфиров, полимеры I и II хорошо растворяются в ММО с образованием высококонцентрированных растворов. Растворителем служил моногидрат ММО, содержащий 13.3% воды и являющийся при комнатной температуре твердым кристаллическим веществом ( $T_{\text{пл}} = 76^\circ\text{C}$ ).

В соответствии с результатами работ [4, 7, 11], растворы целлюлозы и смесей целлюлозы с полимерами I и II готовили в две стадии. Первая стадия состояла в активации целлюлозы кристаллическим ММО с образованием твердых Н-комплексов. Ее проводили в лабораторных измельчителях с последующим добавлением порошкообразных ЖК-полимеров. Для ингибирования процессов термоокислительной деструкции ММО и целлюлозы в систему вводили 0.5% пропилового эфира галловой кислоты. Вторая стадия – образование растворов из твердых Н-комплексов целлюлозы с ММО или их смесей с ЖК-полимерами протекала при нагревании образцов непосредственно в рабочем узле реологического прибора.

Растворы ЖК-полимеров в ММО готовили простым смешением порошкообразных компо-

нентов с последующим нагреванием. Суммарная концентрация полимеров в растворах составляла 20% с шагом по изменению содержания компонентов 1–2%.

Вязкостные свойства растворов изучали с помощью капиллярного микровискозиметра МВ-3М [12], измеряя объемный расход под действием постоянной нагрузки. Использование капилляров с отношением длины  $L$  к диаметру  $D$ , равным 5–40, показало, что поправка на входовые эффекты мала ( $1.0-1.5D$ ), и для капилляров с большим значением  $L : D$  ею можно пренебречь. Результаты обрабатывали согласно общепринятой методике с учетом поправки Вайссенберга-Рабиновича [13]. Вязкость измеряли при 90–120°C. Этот температурный диапазон ограничивался снизу температурой кристаллизации раствора, а сверху – термодеструкцией целлюлозы, которая проявлялась в снижении вязкости раствора в процессе термостатирования при 120°C в течение  $t > 2$  ч.

Фазовое равновесие в системе полимер I–ММО изучали на поляризационном микроскопе “Boetius” производства VEB Kombinat Nadehra (ГДР). Для систем целлюлоза–ММО и полимер II–ММО фазовые переходы и растворимость оценивали методом оптической интерференционной микроскопии [13]. В основе метода лежит явление интерференции, возникающее в жидких полимерных пленках, заполняющих клиновидный зазор между стеклянными пластинами интерферометра. В случае прозрачных пленок двух сортов, приведенных в соприкосновение “бок о бок”, в начальный момент возникают две картины интерференции с разным шагом (обратно пропорциональным показателю преломления каждого компонента), разделенные межфазной границей. При растворении твердого кристаллического полимера жидким растворителем интерференционная картина возникает только в растворителе. О процессе растворения судят по перемещению фазовой границы и искривлению интерференционных полос вблизи нее.

Механические испытания проводили на разрывной машине “Instron-1122” при скорости растяжения 10 мм/мин. Образцы для испытаний готовили из экструдатов, полученных формированием растворов на воздух через капилляр диаметром 2 мм на микровискозиметре МВ-3М при 100°C. Экструдаты отмывали от ММО водой в течение

3–4 суток, а затем их сушили при комнатной температуре.

В процессе морфологических исследований изучали поверхность разрыва отмытых от ММО экструдатов после их испытания на разрывной машине. Наблюдения поверхности разрушения образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе “Tesla BS-301” (ЧССР).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показана интерферограмма системы ЖК-полимер II–ММО, полученная при постепенном нагреве до 96°C. Темная область слева представляет собой непрозрачную пленку ЖК-полимера, а светлая область справа – прозрачный слой ММО. Характер изменений в интерференционной картине соответствует проникновению ЖК-полимера в растворитель. На рис. 1б представлена интерферограмма системы целлюлоза–ММО ( $T = 102^\circ\text{C}$ ). Как и в предыдущем случае, пленка целлюлозы не была прозрачной, и процесс диффузии мог быть прослежен по изменению интерференционной картины, присущей ММО.

На рис. 2 приведены кривые растворимости использованных в работе полимеров в ММО. N-метилморфорлин-N-оксид наиболее эффективен для полимера II (кривая 3). Для этой системы до  $c_{\text{II}} \sim 20\%$  растворы образуются сразу же после плавления растворителя, т.е. при 80°C. По отношению к полимеру I (кривая 1) растворитель менее активен, хотя и в этих случаях были легко получены концентрированные растворы. Для достижения высоких концентраций полимерных растворов полимера II (вплоть до 50%) необходимо повышение температуры до 90–95°C, в то время как в случае полимера I температура растворения возрастает до 140°C.

Как известно, ММО существует в нескольких гидратных формах, обладающих различной растворяющей способностью. Используемая в данной работе моногидратная форма ММО достаточно эффективна для получения высококонцентрированных растворов ЖК-полимеров, но обладает ограниченной растворяющей способностью по отношению к целлюлозе – она способна переводить в раствор лишь до 20% целлюлозы. Для получения высококонцентрированных целлюлозных растворов необходимо использовать высокоплавкие

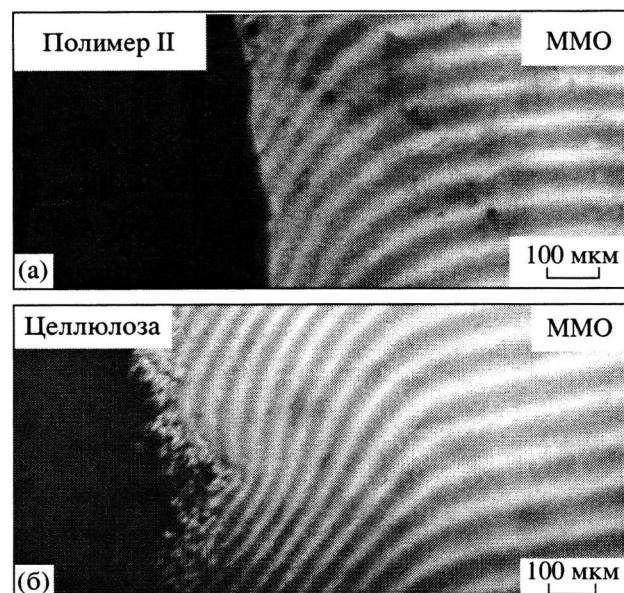


Рис. 1. Интерферограммы систем ЖК-полимер II – ММО (а) и целлюлоза–ММО (б), полученные при 96 и 102°C, соответственно.

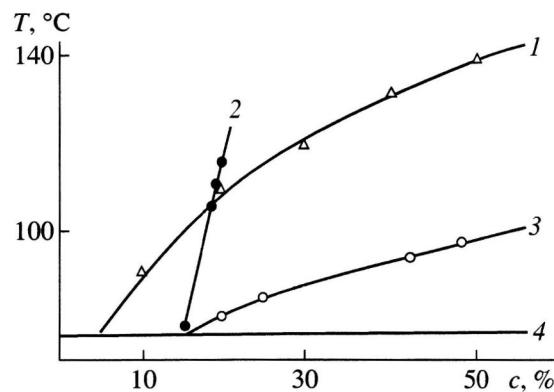


Рис. 2. Кривые растворимости полимер I–ММО (1), целлюлоза–ММО (2) и полимер II–ММО (3). Линия 4 соответствует  $T_{\text{пл}}$  моногидрата ММО.

гидраты ММО, вплоть до полностью безводного ММО. Ввиду методологических сложностей проведения интерференционно-микроскопических исследований взаимодействия целлюлозы с высокоплавкими гидратами ММО, в работе была получена кривая растворимости целлюлозы только в моногидрате ММО (кривая 2) до концентрации целлюлозы в системе 20%.

Растворы всех исследуемых полимеров не проявляли ДЛП, т.е. являлись изотропными. При медленном охлаждении ниже линии 4 (рис. 2) они кристаллизовались. Однако при быстром охлаждении

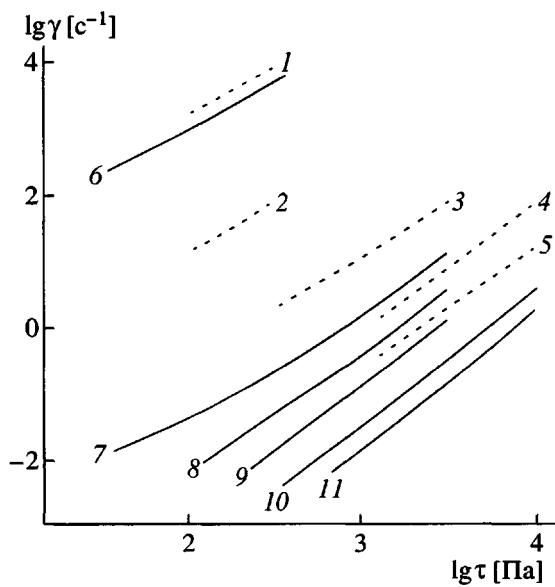


Рис. 3. Кривые течения 20%-ных растворов целлюлоза–полимер I–ММО (1–5) и целлюлоза–полимер II–ММО (6–11). Соотношение целлюлозы : полимер I (или II) = 0 : 100 (1), 20 : 80 (2), 40 : 60 (3), 60 : 40 (4), 80 : 20 (5), 0 : 100 (6), 55 : 45 (7), 65 : 35 (8), 75 : 25 (9), 85 : 15 (10) и 100 : 0% (11).  $T = 100^\circ\text{C}$ .

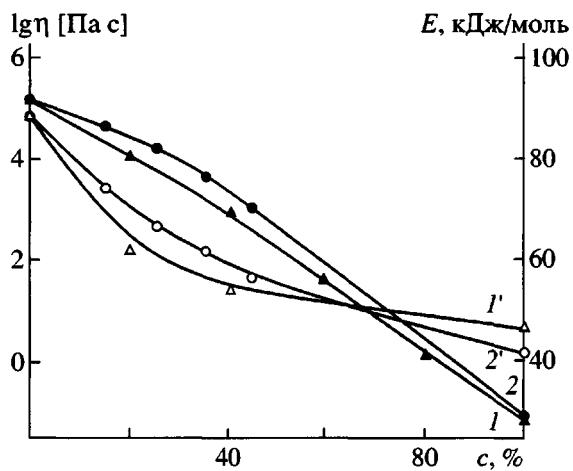


Рис. 4. Зависимость вязкости (1, 2) 20%-ных растворов смеси при  $100^\circ\text{C}$  и энергии активации течения ( $1'$ ,  $2'$ ) от концентрации полимера I (1,  $1'$ ) и II (2,  $2'$ ) при  $\tau = 10^3$  Па.

вплоть до комнатной температуры растворы оставались переохлажденными (жидкими) в течение по крайней мере 2–3 ч.

Исходя из результатов рис. 2, реологические исследования проводили в интервале  $90$ – $110^\circ\text{C}$  при суммарном содержании целлюлозы и полимера I (или полимера II), равном 20%.

Кривые течения растворов исходных полимеров и их смесей при  $100^\circ\text{C}$  (рис. 3) свидетельствуют об их неильтоновском поведении. При этом абсолютная величина вязкости и степень аномалии вязкости растворов убывают с увеличением содержания ЖК-полимера. Кривые течения аналогичны и при других исследованных температурах ( $90$  и  $110^\circ\text{C}$ ).

Рисунок 4 демонстрирует зависимость вязкости 20%-ных растворов от содержания в них полимера I (или II) при напряжении сдвига  $\tau = 10^3$  Па и температуре  $100^\circ\text{C}$ . Из полученных данных следует, что вязкость растворов обоих ЖК-полимеров значительно ниже вязкости растворов целлюлозы, причем растворы полимера I оказались в 1.5–2 раза менее вязкими, чем растворы полимера II. Замена 1% целлюлозы на ЖК-полимер в эквиконцентрированных растворах приводит к снижению вязкости в 3–4 раза. Небольшое положительное отклонение вязкости от значений, отвечающих правилу логарифмической аддитивности вязкости [14] (особенно в случае растворов с добавками полимера II), в общем случае свидетельствует о повышенном взаимодействии полимеров в растворе.

Вместе с тем энергия активации течения  $E$ , определенная в интервале  $90$ – $110^\circ\text{C}$ , оказывается меньше аддитивных значений. При этом энергия активации течения растворов обоих полимеров в ~2 раза ниже  $E$  соответствующего раствора целлюлозы. Противоположный характер изменения вязкости (положительное отклонение от аддитивности) и энергии активации (отрицательное отклонение) порождает вопрос о гомогенности смесей растворов целлюлозы и растворов ЖК-полимеров в ММО, особенно в переохлажденном состоянии. Критериями совместимости, принятыми в данной работе, были прозрачность и стабильность во времени (отсутствие макрофазового разделения). В то же время очень мало известно о специфике взаимодействия полимеров друг с другом и каждого из них с растворителем, о влиянии деформирования на фазовую стабильность, о возможном перераспределении фазовых неоднородностей раствора по радиусу капилляра при течении и т.п.

Исследование механических свойств отмытых от ММО экструдатов смесей целлюлозы с различным содержанием полимеров I и II показало, что для них, как и для самой целлюлозы, характерны

небольшие значения деформаций при разрыве, составляющие 5–7%. Вместе с тем замена всего 8–10% целлюлозы от общего содержания полимеров в растворе на полимер I или полимер II приводит к увеличению разрывного напряжения  $\sigma_p$ , а также модуля упругости  $E$  (рис. 5). При этом прочность возрастает в 1.7 и 1.2 раза, а модуль увеличивается в 1.2 и 1.3 раза при добавлении полимеров I и II, соответственно.

Такое повышение механических характеристик целлюлозы при введении малого количества полимеров I и II, по-видимому, обусловлено морфологическими особенностями полученного материала. Как следует из микрофотографии продольного среза экструдата, содержащего 20% полимера I (рис. 6), последний образует дискретную фазу в виде тонких волоконец диаметром ~0.5 мкм. Образование при сдвиговом течении фибриллярных структур в смесях несовместимых полимеров хорошо известно, особенно если в качестве второго компонента выступает ЖК-полимер [9]. По-видимому, в данном случае при охлаждении жидких струй раствора смесей целлюлозы с ЖК-полимером происходит кристаллизация ММО и фазовое разделение растворенных полимеров. ЖК-полимеры выделяются в виде замороженной (застеклованной) анизотропной фазы с возможной последующей кристаллизацией в матрице ММО или (после его удаления) в матрице кристаллической целлюлозы. Морфологически ЖК-полимер образует тонкие нити, ориентированные вдоль потока и упрочняющие композиционный материал на основе целлюлозы.

Однако при большом содержании ЖК-компонента волокнообразование затрудняется из-за формирования в процессе охлаждения существующей фазовой морфологии, в которой ЖК-полимер распределен в виде включений неправильной формы. В результате эффект упрочнения исчезает.

В целом небольшие добавки полимеров I и II, имеющих сходное строение, к целлюлозному раствору, качественно проявляют себя одинаковым образом в отношении, как изменения вязкости растворов, так и механических характеристик материала. Однако при этом полимер I вызывает большее повышение механических характеристик. Причины такого поведения различных ЖК-сополиэфиров как сокомпонентов целлюлозы, по-видимо-

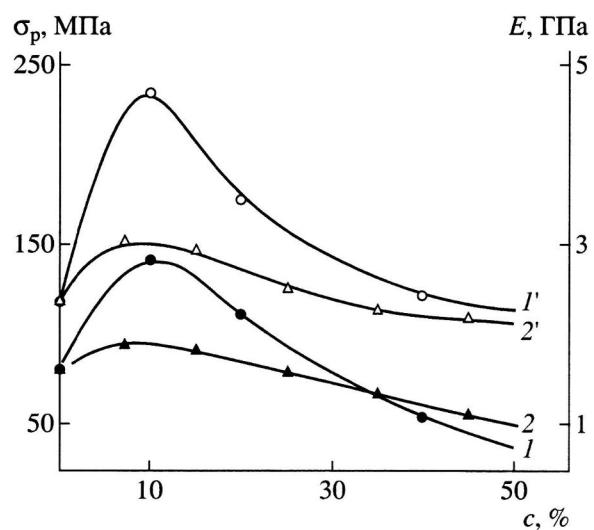


Рис. 5. Зависимость прочности  $\sigma_p$  (1, 2) и модуля упругости  $E$  (1', 2') смесевых экструдатов от концентрации полимера I (1, 1') и II (2, 2').

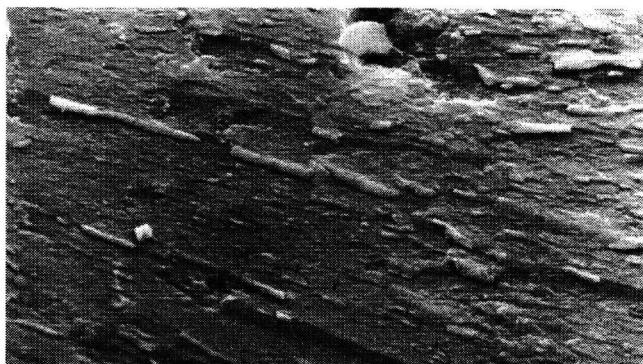


Рис. 6. Микрофотография продольного среза экструдата смеси целлюлоза : полимер I = 80 : 20%.

му, следует искать в особенностях их взаимодействия с целлюлозой и ММО и в специфической эволюции фазового состава при охлаждении растворов и удаления из них растворителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Голова Л.К., Куличихин В.Г., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1795.
- Коган Е.Г., Платонов В.А., Васильева Н.В., Балашова О.Б., Куличихин В.Г. // Хим. волокна. 1994. № 4. С. 30.
- Chenzy H., Navrot S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 10. P. 1909.
- Голова Л.К., Романов В.В., Лунина О.Б. Пат. 1645308 Россия. 1992.

5. Голова Л.К. // Хим. волокна. 1996. № 1. С. 13.
6. Браверман Л.П., Романов В.В., Лунина О.Б., Белавцева Т.П., Фингер Г.Г. // Хим. волокна. 1990. № 6. С. 32.
7. Блейшигидт Н.В., Древаль В.Е., Бородина О.Е., Голова Л.К., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1511.
8. Blachot J.-F., Brunet N., Navard P., Cavaille J.-J. // Rheol. Acta. 1998. V. 37. № 2. P. 107.
9. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
10. Блейшигидт Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1998.
11. Голова Л.К., Бородина О.Е., Кузнецова Л.К., Любова Т.А., Крылова Т.Б. // Хим. волокна. 2000. № 4. С. 14.
12. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер Л.М., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 27. № 1. С. 79.
13. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
14. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

## Solutions of Cellulose Blends with Liquid-Crystalline Polymers in N-methylmorpholine-N-oxide: Phase Transitions, Rheology, and Mechanical Properties of Extrudates

V. G. Kulichikhin\*, V. E. Dreval\*\*, A. M. Shatalova\*, L. K. Golova\*, and A. Yu. Bilibin\*\*

\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

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

**Abstract**—For the first time, the solutions of cellulose blends with thermotropic linear LC polymers such as poly(decamethylene terephthaloyl dioxybenzoate) and poly[oxypropylene glycol terephthaloyl-bis(4-oxybenzoate)] in N-methylmorpholine-N-oxide were prepared. The total polymer content in solution was 20%; the cellulose : LC polymer ratio was varied from 20 : 0 to 0 : 20 with a concentration step of 1–2%. In concentrated solutions of cellulose, LC polymers, and their blends, birefringence is absent; hence, they are isotropic systems. Upon the introduction of minor amounts of LC polymers into the concentrated cellulose solution, the viscosity decreases by 3–4 times. When blends solutions with a concentration of LC polymer of 8–10% are exposed to air, the formation of solidifying extrudates upon the crystallization of N-methylmorpholine-N-oxide is observed; in the as-formed extrudates, the LC polymer is distributed as thin anisodiametric inclusions with micronic dimensions. Upon the removal of N-methylmorpholine-N-oxide, the resultant extrudates are characterized by an increased strength and rigidity compared to those of cellulose extrudates.