

УДК 541.64:536.7:532.73

ФОРМИРОВАНИЕ ЛИОТРОПНОЙ МЕЗОФАЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НАТРИЕВОЙ СОЛИ СУЛЬФОАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2002 г. Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, С. М. Третьякова, Т. А. Савицкая

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
220050 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 05.04.2001 г.

Принята в печать 14.08.2001 г.

Показано, что водные растворы натриевой соли сульфоацетата целлюлозы до концентрации 42 мас. % изотропны; в области концентраций 42–52 мас. %, где частично реализуется переход изотропная фаза–анизотропная фаза, – двухфазны; при концентрации более 52 мас. % – жидкокристаллические. Анизотропная фаза представлена различными упорядоченными надмолекулярными структурами: отдельными сферолитами, сферолитными лентами, структурами типа “отпечатков пальцев” и другими более сложными образованиями. Получены характерные для ЖК-систем реограммы вязкости, концентрационная и температурная зависимости сдвиговой вязкости, подтверждающие наличие ЖК-состояния в водных растворах натриевой соли сульфоацетата целлюлозы. В области температур 293–323 К определена критическая концентрация перехода натриевой соли сульфоацетата целлюлозы в ЖК-состояние, соответствующая 52–52.5 мас. %.

ВВЕДЕНИЕ

Для производных целлюлозы, таких как гидроксипропилцеллюлоза, диацетат, триацетат, ацетобутират и другие, установлена возможность формирования ЖК-порядка в расположении анизометричных макромолекул в среде соответствующего растворителя при достижении критической концентрации полимера, конкретные значения которой были определены в работах [1–7]. Нами путем гомогенного синтеза получена и выделена из раствора в виде твердых прозрачных и полупрозрачных пластинок водорастворимая натриевая соль сульфоацетата целлюлозы (Na-САЦ) [8]. Для синтезированной (Na-САЦ) характерна чрезвычайно высокая растворимость в воде (до 58 мас. %). Высококонтентрированные водные растворы Na-САЦ проявляют устойчивое двойное лучепреломление. В стационарном состоянии и при течении они опалесцируют, меняя цвет от желто-красного до фиолетового, что является одним из внешних признаков образования холестерической мезофазы [1]. Для регистрации ЖК-упорядочения в водных растворах натриевой соли сульфоацетата целлюлозы в настоящей работе нами впервые были проведены поляризационно-микроскопические и реологические исследования ее водных растворов в широком интервале концентраций.

E-mail: Grinshpan@fhp.bsu.unibel.by (Гриншпан Дмитрий Давидович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали Na-САЦ, синтезированную по методике [8]. Средневязкозиметрическую молекулярную массу M_{η} Na-САЦ определяли по формуле [9]

$$[\eta] = 2.1 \times 10^{-3} M^{0.95},$$

которая оказалась равной 40.5×10^3 .

Водные растворы Na-САЦ с концентрацией 1–58 мас. % готовили гравиметрически при 293 К, тщательно перемешивая набухшую массу до полной гомогенизации системы. Процесс растворения считали завершенным при условии отсутствия в поле зрения оптического микроскопа нерастворившихся фрагментов Na-САЦ. По окончании процесса растворения растворы Na-САЦ ($c = 42$ –58 мас. %) деаэрировали вакуумированием в течение 2 суток. Концентрацию приготовленных растворов уточняли гравиметрическим методом [10]. Для регистрации перехода изотропная фаза – анизотропная фаза каплю приготовленного раствора помещали на предметное стекло, прижимали покровным стеклом и полученный тонкий слой раствора с помощью оптического микроскопа “Amplival” (Германия), снабженного двумя поляроидами, просматривали в поляризованном свете. Наблюдаемые структурные изменения фиксировали на фотопленку с помощью фотопроставки.

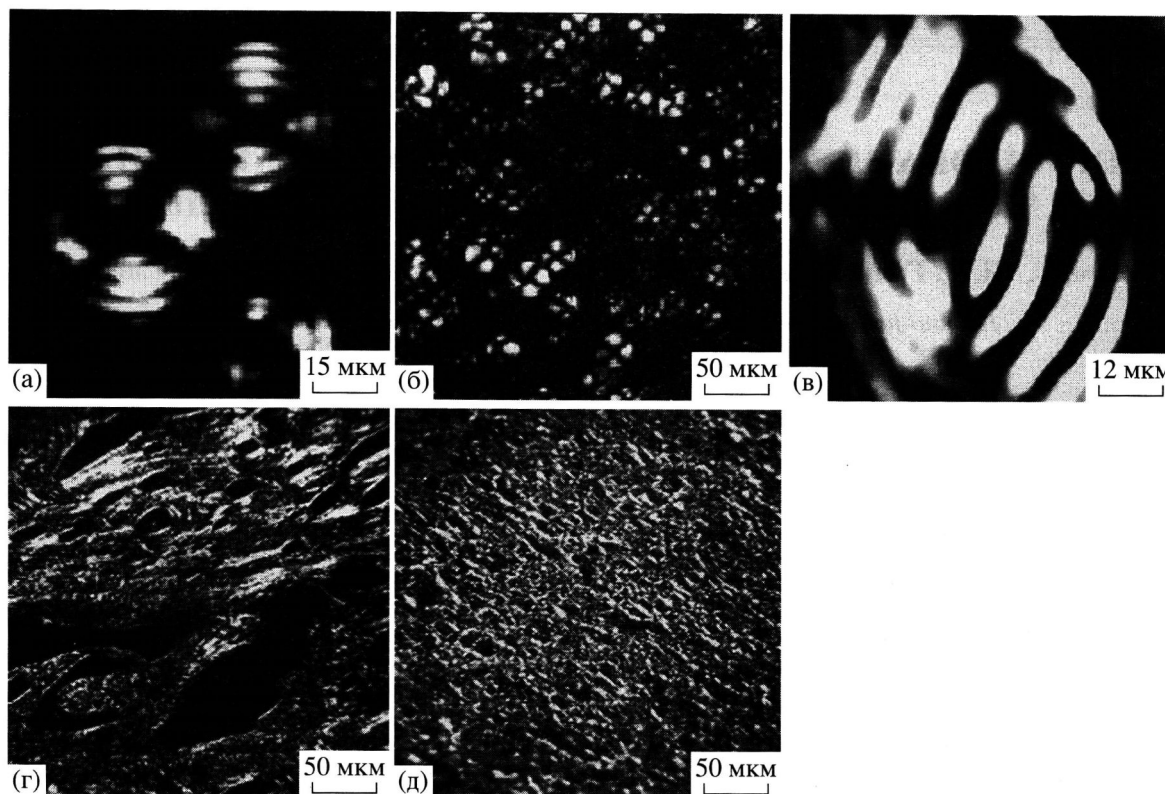


Рис. 1. Микрофотографии структур водных растворов Na-SAЦ при концентрации 42 (а), 49 (б), 50 (в), 52 (г) и 58 мас. % (д) при 293 К.

Реологические исследования водных растворов Na-SAЦ проводили с помощью ротационно-го вискозиметра “Реотест-2” (Германия) с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в интервале 293–323 К в диапазоне напряжений сдвига $(1.6–3.0) \times 10^3$ Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами установлено, что водные растворы Na-SAЦ до концентрации 2 мас. % визуально прозрачны и изотропны; в области концентраций 2–42 мас. % также изотропны, но уже не прозрачны, что указывает на имеющую место ассоциацию макромолекул без формирования определенного порядка в их расположении. О том, что в области концентраций свыше 2 мас. % начинается ассоциация макромолекул, свидетельствуют также результаты определения концентрации кроссовера в растворах Na-SAЦ, которая оказалась равной 1.93 г/дл.

При концентрации 42 мас. % появляются первые признаки образования упорядоченных надмолекулярных структур в виде отдельных сферолитов (рис. 1а), которые при увеличении концентрации до 49 мас. % укладываются в сферолитные ленты и более сложные структурные образования

(рис. 1б). Образовавшиеся сферолиты имеют четко выраженную кольцевую структуру, пересеченную мальтийским крестом. Длительное (в течение месяца) хранение этих растворов при 278 К приводит к четкому расслоению раствора на прозрачную и мутную фазы, которые на основании литературных данных [1] соответствуют в структурном отношении изотропной и анизотропной фазам. Появление двухфазной области в растворах Na-SAЦ свидетельствует, во-первых, о том, что генерирование мезофазы Na-SAЦ связано с геометрической анизотропией полимерной цепи как таковой, а не с изменением ее конформации в процессе концентрирования раствора, и, во-вторых, что переход в ЖК-состояние в этой области концентраций происходит лишь частично [7]. При более высоких концентрациях (выше 52 мас. %) раствор Na-SAЦ представляет в структурном отношении ЖК-матрицу, содержащую небольшие области изотропных включений (рис. 1г), которые полностью исчезают при дальнейшем увеличении концентрации раствора до предельно достижимой (58 мас. %). В этом случае на микрофотографиях регистрируется конфокальная текстура раствора (рис. 1д), которая при сдвиге покровного стекла переходит в планарную. Кроме того, нами была

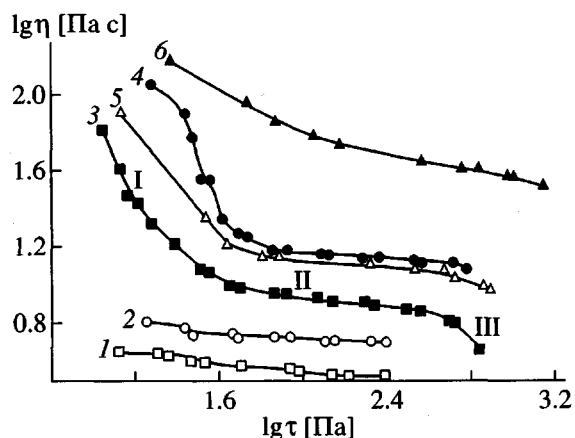


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для водных растворов Na-CAc с концентрацией 42 (1), 48 (2), 50 (3), 52 (4), 52.5 (5) и 58 мас. % (6). Пояснения в тексте.

зафиксирована специфическая для холестерических жидких кристаллов текстура типа “отпечатков пальцев” в области концентраций 50–52 мас. % (рис. 1в).

Известно [11], что помимо оптических свойств подтверждением ЖК-природы растворов полимеров являются также характерные реологические

свойства, в частности наличие предела текучести и отсутствие области постоянства вязкости на реологических кривых. На реограммах вязкости (рис. 2) растворов Na-CAc в области концентраций, где формируется ЖК-фаза, проявляются все отмеченные особенности реологических свойств ЖК-систем: область резкого уменьшения вязкости при малых напряжениях сдвига (I), квазиньютоновский участок (II) и структурная ветвь (III), соответствующая молекулярному течению с ориентацией в потоке (кривые 3–6). Переход к полностью анизотропному раствору ($c = 58$ мас. %) сопровождается исчезновением третьего участка на кривой течения, т.е. структурной ветви. В то же время, как видно из рис. 2, растворы Na-CAc с концентрацией 42 и 48 мас. % при сдвиговом деформировании проявляют аномально-вязкое поведение, характерное для структурированных систем.

Построенная по данным реологических исследований концентрационная зависимость вязкости для растворов Na-CAc имеет характерный для ЖК-систем максимум [11] при концентрации 52 мас. % (рис. 3). При увеличении температуры от 293 до 323 К максимум смещается в область 52.5 мас. %. Высота максимума имеет тенденцию к уменьшению при повышении скорости сдвигового деформирования, что свидетельствует о разрушении ЖК-доменов Na-CAc при этом типе внешнего воздействия на систему и о самопроиз-

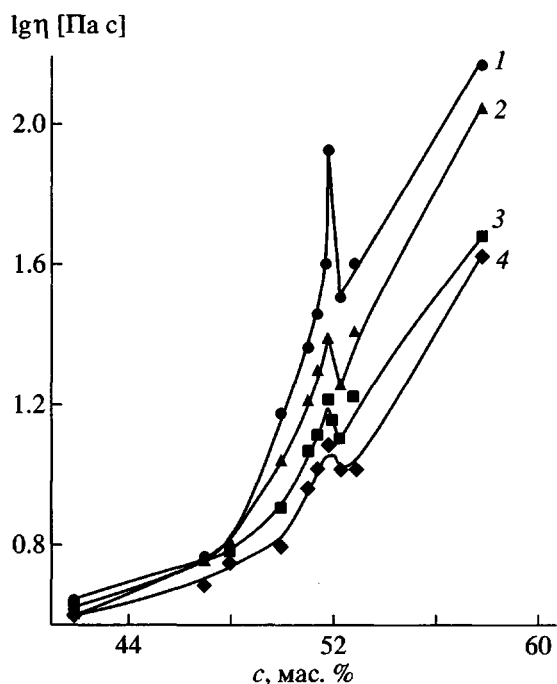


Рис. 3. Зависимость вязкости растворов Na-CAc от концентрации при 293 К и напряжении сдвига 25 (1), 40 (2), 250 (3) и 660 Па (4).

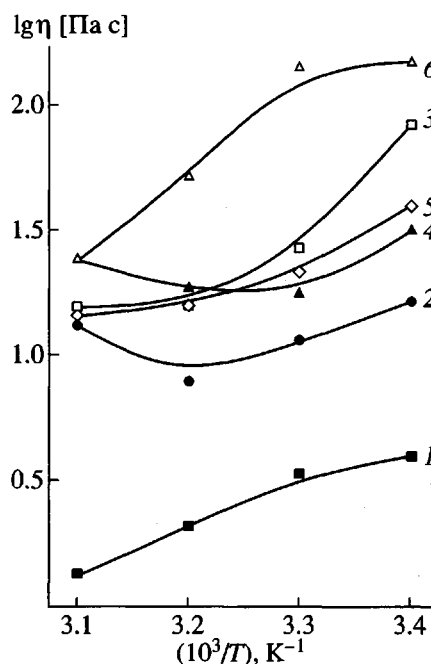


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости растворов Na-CAc с концентрацией 42 (1), 50 (2), 52 (3), 52.5 (4), 53 (5) и 58 мас. % (6). Напряжение сдвига 25.1 Па.

вольности процесса упорядочения макромолекул Na-САЦ в растворе в его отсутствие. Восходящая ветвь зависимости $\lg \eta = f(c)$ относится к изотропным растворам, в которых начинают зарождаться элементы упорядоченных структур (рис. 1а, 1б). Максимум вязкости характерен для момента, когда происходит инверсия изо- и анизотропной фаз (рис. 1г). Нисходящая ветвь концентрационной зависимости вязкости описывает поведение растворов, в которых объемная доля изотропной фазы резко уменьшается. При концентрации 52.5 мас. % и выше раствор полностью анизотропен и вязкость вновь возрастает (рис. 1д).

На рис. 4 представлена температурная зависимость вязкости для растворов Na-САЦ различной концентрации. В однофазных системах при концентрации Na-САЦ 42 и 58 мас. % вязкость закономерно уменьшается с увеличением температуры, а для двухфазных растворов ($c = 50-52.5\%$) температурная зависимость имеет экстремальный характер, отмеченный также и для других ЖК-систем [11]. Минимум на температурной зависимости вязкости можно объяснить следующим образом. При повышении температуры идут два конкурирующих процесса: уменьшение вязкости, обусловленное интенсификацией теплового движения, и ее увеличение за счет возрастания объемной доли изотропной фазы в системе. Когда начинает доминировать второй процесс, вязкость после прохождения через минимум вновь увеличивается.

Таким образом, проведенное параллельное исследование структурных превращений и реологических свойств водных растворов Na-САЦ в широком диапазоне концентраций показало, что новое производное целлюлозы проявляет свойства самопроизвольного ЖК-упорядочения, которое при 293–323 К максимально реализуется при концентрациях полимера в растворе более 52–52.5 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Werbowij R. S., Gray D.G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.)*. 1976. V. 34. P. 97.
2. Dayan S., Gill J.M., Sixou P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. P. 1527.
3. Aharoni S.M. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.)*. 1980. V. 56. P. 237.
4. Савченко Н.А., Ханчич О.А., Диброва А.К., Гуль В.Е. // *Хим. волокна*. 1997. № 5. С. 25.
5. Иовлева М.М., Бандурян С.Н. // *Хим. волокна*. 1995. № 2. С. 9.
6. Dave V., Wang J.Z., Glasser W.G., Dillard D.A. // *J. Polym. Sci. B*. 1994. V. 32. P. 1105.
7. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // *Химия древесины*. 1985. № 3. С. 9.
8. Гриншпан Д.Д., Емельянов Ю.Г., Капуцкий Ф.Н. // *Химия древесины*. 1987. № 1. С. 30.
9. Павлов Г.Н., Гриншпан Д.Д., Павлов А.Н., Степченкова Т.А., Макаревич С.Е. // *Химия древесины*. 1992. № 4/5. С. 12.
10. Аналитический контроль производства искусственных волокон: справочное пособие. М.: Химия, 1986.
11. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.

The Formation of Lyotropic Mesophase in Aqueous Solutions of the Sodium Salt of Cellulose Acetate Sulfate

D. D. Grinshpan, N. G. Tsygankova, S. M. Tret'yakova, and T. A. Savitskaya

*Research Institute of Physicochemical problems, Belarussian State University,
ul. Leningradskaya 14, Minsk, 220050 Belarus*

Abstract—Aqueous solutions of the sodium salt of cellulose acetate sulfate are shown to be isotropic at concentrations below 42 wt %, biphasic in the concentration range 42–52 wt % in which the isotropic phase–anisotropic phase transition is partially accomplished, and liquid-crystalline at a concentration of higher 52 wt %. The anisotropic phase is represented by different ordered supramolecular structures such as individual spherulites, spherulite ribbons, fingerprint structures, and other more complex entities. Rheological curves typical of LC systems were recorded; the corresponding concentration and temperature dependences of shear viscosity also prove the existence of an LC state in aqueous solutions of the cellulose acetate sulfate sodium salt. The critical concentration corresponding to the transition of the sodium salt of cellulose acetate sulfate to the LC state at 293–323 K was estimated at 52–52.5 wt %.