

G. K. Shambilova<sup>1</sup>, B. K. Abdykadyrov<sup>2</sup>, M. N. Azhgaliev<sup>3</sup>, N. K. Amanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dosmukhamedov Atyrau State University, Atyrau, Kazakhstan

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Higher Technical School APEC Petrotechnic, Atyrau, Kazakhstan

E-mail: [shambilova\\_gulba@mail.ru](mailto:shambilova_gulba@mail.ru)

## PHASE TRANSITIONS AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MIXED SOLUTIONS OF CELLULOSE AND SYNTHETIC POLYMERS IN N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE

**Abstract.** Solutions of mixtures of cellulose with rigid-chain thermotropic alkylene aromatic copolyethers are studied in the article. The possibilities of creating molecular cellulose composites with polymers of various nature from solutions of their mixtures in N-methylmorpholine-N-oxide (MMO) are investigated. It was found that the existence of phase separation in the amorphous region is common in all these cases, which is of great technological importance, since the phase state of the system determines its kinetic features in the polymerization processes, as well as at different stages of formation of the final products. General patterns of changes in the properties of these systems are determined depending on the composition. It is shown that the unique properties of MMO, as a highly polar donor solvent, provide it not only with high solubility with respect to hydrophilic polymers, but also with hydrophobic liquid crystal (LC) copolyesters, accompanying the dissolution processes by the formation of crystal solvates of various nature.

**Key words:** rigid-chain polymers, high-polar solvent, phase diagram, binodal, low viscosity phase, viscosity, crystalline solvates.

УДК 541.64: 536.7: 539.3

Г. К. Шамбилова<sup>1</sup>, Б. К. Абдыкадыров<sup>2</sup>, М. Н. Ажгалиев<sup>3</sup>, Н.К. Аманов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова, Атырау, Казахстан;

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Высшая техническая школа АРЕС Petrotechnic, Атырау, Казахстан

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

**Аннотация.** В статье изучены растворы смесей целлюлозы с жесткоцепными термотропными алкиленароматическими сополиэфирами. Исследованы возможности создания молекулярных композитов целлюлозы с полимерами различной природы из растворов их смесей в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО). Обнаружено, что общим во всех этих случаях является существование фазового расслоения в аморфной области, что имеет важное технологическое значение, поскольку фазовое состояние системы предопределяет ее кинетические особенности в процессах полимеризации и на различных стадиях формирования конечных продуктов. Установлены общие закономерности изменения свойств этих систем в зависимости от состава. Показано, что уникальные свойства ММО, как высокополярного донорного растворителя, обеспечивают ему не только высокую растворяющую способность по отношению к гидрофильным полимерам, но и к гидрофобным жидкокристаллическим (ЖК) сополиэфирам, сопровождая процессы растворения образованием кристаллосольватов различной природы.

**Ключевые слова:** жесткоцепные полимеры, высокополярный растворитель, фазовая диаграмма, бинадаль, низковязкая фаза, вязкость, кристаллосольваты.

### Введение

В развитие исследований фазовых состояний растворов жесткоцепных полимеров были изучены растворы смесей целлюлозы с жесткоцепными термотропными алкиленароматическими сополиэфирами, способными образовывать ЖК-фазу, а также с изотропным поли-*m*-фениленизофталамидом (ПМФИА). В качестве растворителя был взят высокополярный растворитель донорного типа ММО.

Работа связана с необходимостью поисков оптимальных способов модификации целлюлозы как наиболее доступного в природе и экологически чистого полимерного продукта. Одним из наиболее перспективных направлений решения этой проблемы является исследование возможности создания молекулярных композитов целлюлозы с полимерами различной природы из растворов их смесей в ММО [1]. Получение смесевых растворов, в которых целлюлоза и полимеры совмещаются на молекулярном уровне, открывает широкие возможности регулирования структуры целлюлозы и создания формованных композиций с планируемым комплексом свойств. Это достигается путем сочетания в одном материале достоинств, присущих полимерам обоих классов.

### Экспериментальная часть

#### Характеристики целлюлозы.

Использовали байкальскую целлюлозу, полученную из хвойных пород, со степенью полимеризации 600. Целлюлоза содержала 8% воды, что отвечает ее равновесной сорбции при нормальных условиях. Растворяющая система – высокоплавкая гидратная форма ММО с  $T_{пл}=120–160^{\circ}\text{C}$  (содержание  $\text{H}_2\text{O}$ : 8–10%).

#### Результаты и их обсуждение

Растворение целлюлозы в ММО протекает в результате нековалентных взаимодействий функциональных групп. Высокую эффективность взаимодействия с группами ОН целлюлозы обеспечивает наличие в молекуле ММО семиполярной связи NO с двумя неподеленными электронными парами на атоме кислорода, способными взаимодействовать с двумя протонодонорными группами.

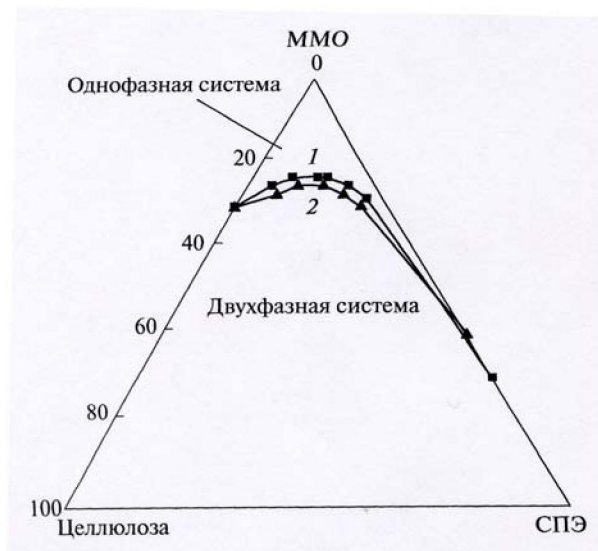


Рисунок 1 - Диаграммы фазового состояния тройных систем: целлюлоза – СПЭ – ММО (1) и целлюлоза – ПДТОБ – ММО (2) при  $120^{\circ}\text{C}$

Работа касается сложной проблемы совместимости полимеров в тройной системе - растворитель плюс два полимера. К настоящему времени известно лишь очень ограниченное число полимерных пар, смешивающихся в общем растворителе, чрезвычайно мало, так что почти все полимерные растворы расслаиваются даже при малой концентрации [2]. Таким образом, полная совместимость полимеров, зависящая в первую очередь от природы растворителя, скорее, исключение, чем закономерность. В этом отношении чрезвычайно привлекательно использовать

описанные в [3] уникальные свойства ММО как высокополярного, донорного растворителя обеспечивающее ему высокую растворяющую способность не только по отношению к гидрофильным, но и к гидрофобным полимерам.

Пример сечения полученных тройных фазовых диаграмм систем целлюлоза – СПЭ – ММО и целлюлоза – полидекамтилентерефталоилоксибензоат (ПДТОБ) – ММО при 120<sup>0</sup>С показан на рис. 1.

Верхняя вершина треугольника отвечает 100%-ному растворителю ММО, а левый и правый углы – соответственно 100% целлюлозы и СПЭ. Бинодаль является границей перехода системы целлюлоза – СПЭ – ММО из однофазного состояния в двухфазное. Выше бинодали система термодинамически совместима и однофазна, ниже бинодали система расслаивается и становится двухфазной.

Как было установлено ранее [4], ПДТОБ обладает самой низкой растворимостью в ММО из всех исследуемых СПЭ. Однако, согласно диаграмме, представленной на рис. 1, система целлюлоза – ПДТОБ – ММО (бинодаль 1) характеризуется более высоким пределом совместимости компонентов, чем система целлюлоза – СПЭ – ММО (бинодаль 2). В случае СПЭ, обладающего гораздо большей растворимостью в ММО, следовало ожидать, что кривая фазового равновесия будет располагаться под бинодаль, сместилась в область меньших концентраций.

Исследования гетерогенности однофазных смесевых растворов целлюлозы с СПЭ, проведенные с помощью метода спектра мутности (спектротурбидиметрия), демонстрируют резкое увеличение гетерогенности смесевых растворов по сравнению с целлюлозными растворами при добавлении, в частности, СПЭ. Следовательно, можно предположить, что при введении СПЭ (ввиду более высокой скорости его растворения в ММО) происходит быстрый переход СПЭ в раствор. Поэтому целлюлоза растворяется уже не в чистом ММО, а в растворе, содержащем первый полимер.

Повышение концентрации СПЭ (область диаграммы ниже бинодали на диаграмме) приводит к аморфному расслоению и образованию двухфазной эмульсионной системы. При еще большем увеличении содержания СПЭ растворяющая способность ММО по отношению к целлюлозе резко ухудшается и появляется фаза нерастворенной целлюлозы.

В отличие от растворов смесей целлюлозы и СПЭ в ММО, являющихся однофазными системами в широкой области составов вплоть до общего содержания полимеров в растворе, равного ~20%, все полученные растворы смесей целлюлозы и ПМФИА в ММО в исследуемом диапазоне концентраций двухфазны.

Термодинамическая несовместимость полимеров приводит к появлению интересных морфологических эффектов в двухфазных растворах смесей целлюлозы с ПМФИА в ММО. Как показали оптические исследования, растворы целлюлозы в ММО, содержащие 1–5% ПМФИА, представляют собой эмульсию с каплями дисперсной фазы, форма которых близка к сферической, и с широким распределением частиц дисперсной фазы по размерам (рис. 2А). Капли чрезвычайно лабильны и при легком деформировании разрушаются до мелких капель, вытягивающихся с образованием нитевидных волокнообразных структур (рис. 2Б). В результате формируется фибриллярная морфология с высокой степенью регулярности и периодичности фибрилл в объеме образца.

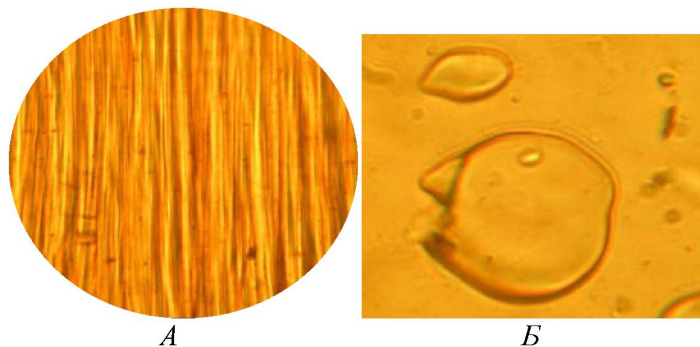


Рисунок 2 - Микрофотографии 18%-ого раствора смеси целлюлозы с ПМФИА при соотношении компонентов 17:1. Масштаб на рис. А – 50 мкм, на рис. Б – 150 мкм



При нагревании образца нитевидные (фибриллярные) полностью разрушаются при температуре, не превышающей 120°C, образуя цепочки капель, которые при дальнейшем температурном воздействии коалесцируют.

Сравнительный анализ вязкостных свойств растворов целлюлозы и СПЭ в ММО свидетельствует о том, что введение в целлюлозные растворы СПЭ не изменяет существенно ход кривых течения и характер зависимостей вязкости смесевых растворов от состава. При низких и средних скоростях сдвига характер течения растворов близок к ньютоновскому, а в области высоких скоростей сдвига наблюдается значительная аномалия вязкости.

При введении в растворы целлюлозы СПЭ вязкость увеличивается. На концентрационных зависимостях вязкости растворов целлюлозы проявляются положительные отклонения от значений, отвечающих правилу логарифмической аддитивности. Это свидетельствует о высоком межмолекулярном взаимодействии в целлюлозных растворах как между молекулами растворителя и целлюлозы, так и макромолекулами целлюлозы. Введение в систему целлюлоза – ММО макромолекул СПЭ способствует еще большему увеличению положительного отклонения концентрационной зависимости вязкости по сравнению с целлюлозными растворами соответствующей концентрации.

Таким образом, целлюлозные и смесевые растворы в ММО отличаются практически только степенью структурной организации целлюлозных макромолекул, что и проявляется в описанных не принципиальных изменениях характера их кривых течения.

Высокая структурированность смесевых растворов, возрастающая как с увеличением общей концентрации полимеров, так и с изменением соотношения компонентов, делает их метастабильными. Так, при переходе к 25%-ным смесевым растворам, лежащим на тройной диаграмме вблизи бинадали, характер реологических свойств системы изменяется, особенно в областях крайних концентраций компонентов смесей (20% целлюлозы: 5% ПДТОБ и 5% целлюлозы: 20% ПДТОБ). Например, у смеси состава 20:5 при высоких напряжениях сдвига резко усиливается аномалия вязкости, а кривые течения смеси 5:20 могут изменять свое местоположение в зависимости и от предыстории образца, и от условий деформирования. Следовательно, деформирование растворов, находящихся в предпереходной области, повышает их фазовую нестабильность вплоть до распада на фазы.

При повышении в растворе содержания одного из компонентов хорошо прослеживается трансформация кривых течения (рис. 3), которая определяется фазовым состоянием системы. На представленных кривых суммарная концентрация полимеров в растворах ММО возрастает при увеличении количества ПДТОБ при постоянном содержании целлюлозы 5 и 15%. Если смесевые растворы однофазны (лежат выше бинадали), их кривые течения традиционны. Вязкость таких растворов (см. вставку) нарастает с повышением содержания ПДТОБ, проходя через максимум в область концентраций, близких к бинадали. Дальнейший рост концентрации ПДТОБ способствует фазовому распаду растворов (заштрихованная область). Характер кривых течения зависит от преобладания в смеси либо высоковязкого, либо низковязкого компонента.

Кривая течения смесевых двухфазных растворов с содержанием целлюлозы 5% при соотношении компонентов 5:25 резко сдвинута в область малых значений вязкости. При этом вид кривых течения не изменяется. Такое поведение обусловлено тем, что течение двухфазной дисперсной системы происходит по низковязкой фазе. В случае смесевых растворов при постоянном содержании в них целлюлозы 15% (более вязкие смеси) фазовый распад приводит к резкому изменению хода кривых течения. Такие кривые характерны для структурированных дисперсных систем, содержащих низковязкую компоненту. При деформировании систем такого типа такая компонента мигрирует на периферию потока, создавая формирование своеобразного смазочного пристенного слоя [5].

О характере взаимодействия компонентов в смесевой системе многое говорят зависимости вязкости от соотношения полимеров при одинаковой суммарной концентрации. Такие зависимости (при напряжениях сдвига  $\tau = 3.6$  Па) на рис. 4 представлены для эквипонцентрированных растворов смесей при соотношении компонентов 0–100% и общей концентрации

полимеров в растворе 14 и 18%. Как видно из полученных экспериментальных данных, вязкость всех смесей существенно ниже линии логарифмической аддитивности. Отрицательное отклонение кривых вязкость – состав от аддитивности обусловлено их фазовой структурой.

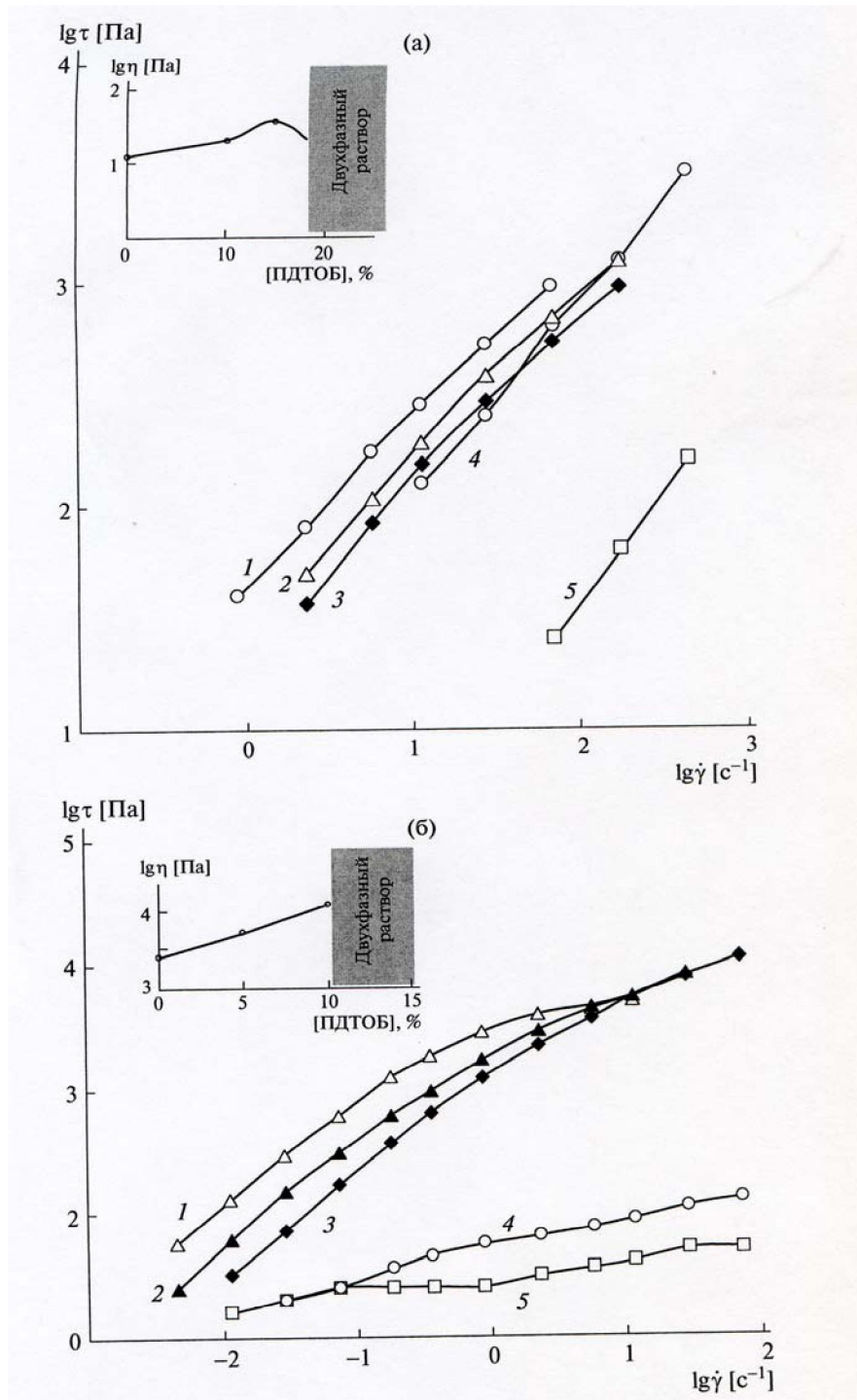


Рисунок - Кривые течения растворов смесей целлюлозы и ПДТОБ в ММО при постоянной концентрации целлюлозы в растворах 5% (а), 15% (б) и различным отношении целлюлоза : ПДТОБ. а – 5 : 10 (1), 5 : 10 (2), 5 : 15 (3), 5 : 20 (4) и 5 : 25% (5). б – 15 : 0 (1), 15 : 5 (2), 15 : 10 (3), 15 : 15 (4) и 15 : 20% (5)

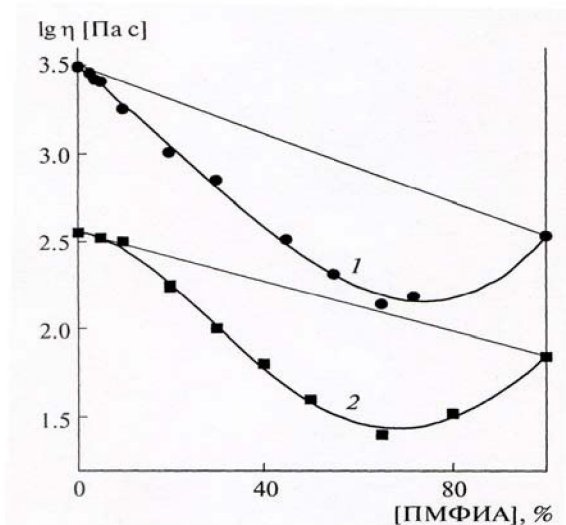


Рисунок 4 - Зависимости эффективной вязкости растворов смесей целлюлозы и ПМФИА в ММО в зависимости от соотношения содержания полимеров в смеси при общей концентрации обоих полимеров в растворе 14 (1) и 18% (2)

Так, особенностью исследуемой системы является различие энергии взаимодействия полимеров с ММО. Это может вызывать миграцию ММО из высоковязкой целлюлозной фазы в низковязкую фазу полиамида и тем самым привести к еще большему увеличению градиента скорости.

При рассмотрении особенностей течения смесевых растворов целлюлозы с ПМФИА в ММО следует учитывать наличие специфических взаимодействий, особенно в межфазных областях. Поэтому при воздействии сдвиговых напряжений из-за пониженного взаимодействия по поверхностям раздела фаз происходит их скольжение относительно друг друга. Это в свою очередь дополнительно усиливает эффект снижения эффективной вязкости и смещение кривой вязкость - состав в отрицательную область от аддитивной прямой. В системах с малым содержанием низковязкой фазы ПМФИА (не более 5%) ее вклад в вязкость системы невелик и практически не нарушает течение матрицы. При увеличении содержания ПМФИА в смесевых системах до 20 – 30%, роль маловязкой полиамидной фазы возрастает, что вызывает монотонное снижение вязкости, достигающего своего минимального значения при содержании ПМФИА ~65%.

Наблюдаемое на зависимости вязкость – состав (рис. 4) повышение вязкости растворов с увеличением концентрации ПМФИА в растворе свыше 65%, по всей видимости, обусловлено уменьшением удельной поверхности раздела фаз и ростом доли низковязкой полиамидной фазы в поперечном сечении потока.



Рисунок 5 - Микрофотография экструдата 18%-ного смесового раствора в ММО (25 % целлюлозы и 75 % ПМФИА) после удаления растворителя и растворения полиамидной фазы в ДМФА

Результаты исследования фазового состава смесевых систем методом селективного растворения показали, что после обработки образцов диметилформаида, не растворяющих целлюлозу, но являющихся по отношению к ПМФИИ хорошим растворителем, образцы не теряли целостности, что служит прямым подтверждением непрерывности целлюлозной фазы. Более того, даже в растворе, содержащем 75% ПМФИИ и 25% целлюлозы (при общей концентрации полимеров в растворе ММО, равном 18%), существует ярко выраженная фибриллярная морфология, которая сохраняется (как видно из микрофотографии, рис. 5) и после того, как ПМФИИ полностью отмыт.

Растворы смесей целлюлозы с ПМФИИ в ММО, полученные под воздействием сдвиговых напряжений, практически во всем исследованном интервале концентраций компонентов представляют собой системы с взаимопроникающей фазовой структурой.

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что реологические свойства растворов целлюлозы с ЖК-сополиэфирами в ММО различного фазового состояния изменяются в соответствии с традиционным механизмом течения смесевых систем с высоким специфическим взаимодействием между компонентами. Однако на характер реологического поведения смесевых систем целлюлозы с ПМФИИ в ММО накладываются морфологические превращения, протекающие в процессе их деформирования.

### Заклучение

Построенные фазовые диаграммы целлюлозы и их смесей в различных комбинациях показали, что общим во всех этих случаях является существование фазового расслоения в аморфной области. Это явление представляет интерес как новый научный факт, впервые обнаруженный для этих систем. Однако, этот эффект также имеет важное технологическое значение, поскольку фазовое состояние системы предопределяет ее кинетические особенности в процессах полимеризации, равно как и на различных стадиях формирования конечных продуктов.

Исследование морфологической структуры и реологического поведения растворов смесей целлюлозы с жесткоцепными ароматическими полиэфирами, образующими ЖК фазу, позволило установить общие закономерности изменения свойств этих систем в зависимости от состава.

Проведенные исследования показали, что уникальные свойства ММО, как высокополярного донорного растворителя, обеспечивают ему не только высокую растворяющую способность по отношению к гидрофильным полимерам, но и к гидрофобным ЖК сополиэфирам, сопровождая процессы растворения образованием кристаллосольватов различной природы. Использование ММО как общего растворителя оказывается эффективным способом получения материалов из смесей целлюлозы с ароматическими полиэфирами.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Голова Л.К., Макаров И.С., Плотникова Е.П., Шамбилова Г.К., Терешин А.К., Куличихин В.Г. Растворы смесей целлюлозы с синтетическими полимерами в N-метилморфолин-N-оксиде // *Высокомоле. соед., Сер. А.* - 2009. - Т. 51.- № 3.- С. 414-427.
- [2] Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров.- М.: Химия, 1971.- 372 с.
- [3] Голова Л.К., Макаров И.С., Матухина Е.В., Купцов С.А., Шамбилова Г.К., Куличихин В.Г. Кристаллосольваты термотропных алкиленароматических сополиэфиров и поли-*m*-фени-ленизофталамида с N-метилморфолин- N-оксидом // *Высокомолекулярные соединения, Москва: Наука, Сер. А, 2008, Т.50, № 6, С. 1020-1036*
- [4] Шамбилова Г.К., Абдыкадырова З.Д. Исследование процесса растворения алкиленароматических полимеров и сополимеров // *Известия НАН РК, Сер. химии и технологии, Алматы, 2015, № 6(414), С.114-122.*
- [5] Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Parssamyam I.L., Plate N.A. Rheology and morphology of polymer blends containing liquid-crystalline component in melt and solid state // *J. Appl. Polym. Sci.*- 1991.- Vol. 42.- № 2.- PP. 363-372.

### REFERENCES

- [1] Golova L.K., Makarov I.S., Plotnikova E.P., Shambilova G.K., Tereshin A.K., Kulichikhin V.G. Solutions of cellulose mixtures with synthetic polymers in N-methylmorpholine-N-oxide, *Vysokomolekulyarnye. Comm., Ser. A, 2009, 51, 3, 414-427.* (in Russ.)
- [2] Papkov S.P. Physical and chemical bases of processing of polymer solutions. M.: Chemistry, 1971, 372 p. (in Russ.)
- [3] Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kuptsov S.A., Shambilova G.K., Kulichikhin V.G. Crystal Solvates of Thermotropic Alkylene- aromatic Copolyesters and Poly (*m*-phenylene-isophthalamide) with N-Methylmorpholine-N-oxide // *Vysokomolekulyarnye. Comm., Ser. A, 2008, 50, 1020-1036* (in Russ.)

[4] Shambilova G.K., Abdykadyrova Z.D. Study of the process of dissolving of alkylaromatic polymers and copolymers. *Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn.* **2015**, 6, 114–122 (In Russ).

[5] Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Parssamyam I.L., Plate N.A., Rheology and morphology of polymer blends containing liquid-crystalline component in melt and solid state, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 42, 2, 363-372.

**Г. Қ. Шамбилова<sup>1</sup>, Б. К. Абдықадыров<sup>2</sup>, М. Н. Ажғалиев<sup>3</sup>, Н.К. Аманов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау, Қазақстан

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>АРЕС Petrotechnic жоғары техникалық мектебі, Атырау, Қазақстан

**ЦЕЛЛЮЛОЗА МЕН СИНТЕТИКАЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ  
N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДІНДЕГІ АРАЛАС ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ  
ФАЗАЛЫҚ АУЫСУЛАРЫ МЕН РЕОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

**Аннотация.** Мақалада целлюлозаның қатты тізбекті алкиленароматикалық сополиэфирлермен қоспасының ерітінділері зерттелді. Целлюлозаның N-метилморфолин-N-оксидтегі (ММО) әртүрлі полимерлердің қоспасының ерітіндісімен молекулалық композиттер түзу мүмкіндігі зерттелді. Барлық жағдайларға ортақ құбылыс ретінде аморфтық облыста фазалық жіктелудің болытындығы анықталды. Бұл фазалық жітеудің технологиялық маңызы өте зор, себебі фазаның күйі жүйенің полимерлену процесіндегі кинетикалық ерекшеліктерін анықтайды. Бұл жүйелердің қасиеттерінің құмамына байланысты өзгеру заңдылықтары зерттелді. ММО–ның жоғары полярлы донорлы еріткіш ретіндегі бірегей қасиеті оның гидрофильді полимерлерді ғана емес сонымен қатар гидрофобты сұйық кристалды (СК) сополиэфирлерді түрлі құрылысты кристаллосольваттарды түзе отырып ерітуін қамтамасыз етеді.

**Тірек сөздер:** қатты тізбекті полимер, жоғарыполярлы еріткіш, фазалық диаграмма, бинодаль, тұтқырлығы төмен фаза, тұтқырлық, кристаллосольваттар.