

© 1990 г. А. М. Хакимов, А. И. Маклаков, В. Д. Скирда

**САМОДИФФУЗИЯ ОЛИГОПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ  
В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ**

Исследована самодиффузия олигопропиленгликоля в расслаивающихся водных растворах, введенных в поры силикагелей. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии имеет излом при температуре фазового расслоения в поре  $T_p$ . Сдвиг  $T_p$  по сравнению с температурой расслоения в объеме  $T_p^\infty$  для пор радиуса  $R$  описывается соотношением  $T_p - T_p^\infty \sim R^{-1}$ .

Появившиеся в последние годы экспериментальные и теоретические работы [1–3] свидетельствуют о влиянии пористой среды на фазовое расслоение бинарных смесей. Исследование самодиффузии молекул в подобных системах не проводили. Цель настоящей работы – изучение особенностей самодиффузии молекул олигопропиленгликоля (ОПГ) в системе ОПГ – дейтерированная вода для растворов помещенных в поры силикагелей, и для объемных растворов в условиях фазового расслоения. Известно, что данная система обладает НКТС и расслаивается на две аморфные фазы [4].

Исследовали ОПГ с  $M_n=425$  и  $M_w/M_n=1.1$ . Концентрация олигомера в ОПГ – D<sub>2</sub>O растворах составляла 20,6; 29 и 49 вес.%, температуры расслоения в объеме  $T_p^\infty$ , определенные по помутнению, равнялись 47, 46 и 46° соответственно. В качестве пористой среды использовали силикагели марки КСК-2, КСК-2.5, КСС-3, КСС-4 с радиусом пор  $R$ , равным 70, 52, 35 и 23 Å соответственно.

Диаметр частиц силикагеля составлял 0,1–1 мм. Коэффициенты самодиффузии (КСД)  $D_s$  измеряли на ЯМР-спектрометре с импульсным градиентом магнитного поля [5], методикой стимулированного эха [6]. Измерения проводили начиная с низких температур, когда раствор был гомогенным, в интервале 30–95° через 20 мин после установления температуры в смеси. Время диффузии  $t_d=4$ –120 мс.

Информацию о КСД получали из зависимости амплитуды  $A$  спиновых эхо от квадрата величины импульсного градиента магнитного поля  $g$  – диффузионного затухания  $A(g^2)$ . Для расплава и для объемных растворов при  $T < T_p^\infty$  форма диффузионного затухания (ДЗ) экспоненциальная, описываемая соотношением  $A(g^2)=A(0)\exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_s)$ ,  $\gamma$  – гиromагнитное отношение протона;  $\delta$  – длительность импульса градиента магнитного поля. При  $T \geq T_p^\infty$  (для  $t_d < 10$  мс) в объемных растворах ДЗ становится двухэкспоненциальным, описываемым выражением

$$A(g^2)=A(0)[p \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_1) + (1-p) \exp(-\gamma^2 g^2 \gamma^2 t_d D_2)],$$

где  $D_1$  и  $D_2$  соответствуют КСД молекул в существующих фазах расслоившегося раствора;  $p$  – доля протонов с КСД  $D_1$ . Величина  $D_1$  совпадает с КСД расплава олигомера. Это подтверждает вывод работы [7] о том, что концентрированная фаза представляет собой чистый ОПГ. Увеличение  $t_d > 10$  мс приводит к изменению формы ДЗ при неизменном начальном наклоне. Это свидетельствует [5] о молекулярном обмене между существующими в виде эмульсии фазами. В этих условиях важной характеристикой системы выступает средний КСД  $\bar{D}_s=pD_1+(1-p)D_2$ , не зависящий от  $t_d$ . Влияние расслоения сказывается на виде температурной зависимости  $\bar{D}_s$ : при  $T=T_p^\infty$  наблюдается излом кривой (рис. 1).

Необычное температурное поведение  $\bar{D}_s$  появляется при  $T > T_p^\infty$ : средний КСД не возрастает и даже уменьшается с ростом  $T$ . Возрастание  $\bar{D}_s$  с ростом  $T$  наблюдается вновь при  $T > 65^\circ$ , когда  $\bar{D}_s$  совпадает по величине с КСД расплава, и разделение компонентов смеси практи-

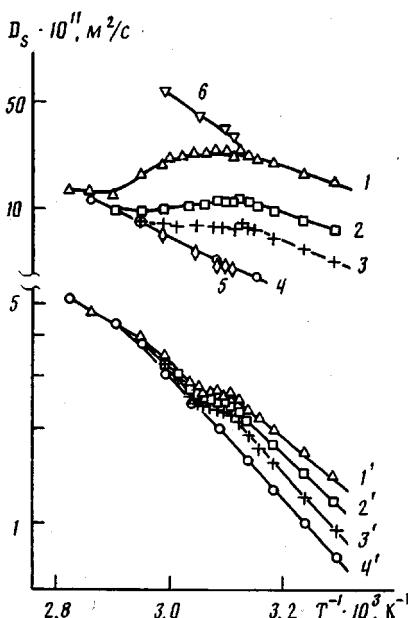


Рис. 1

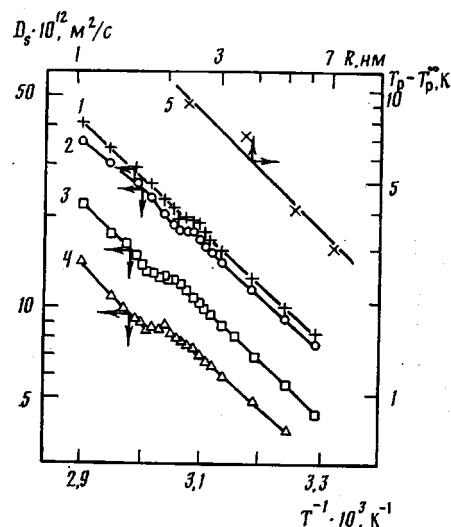


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости  $D_s$ , молекул ОПГ в растворах с концентрациями 20,6 (1, 1'); 29 (2, 2'); 49% (3, 3') и расплаве (4, 4') в порах силикагеля (1'-4') и в объеме (1-4). 5 и 6 – температурные зависимости  $D_1$  и  $D_2$  в фазах расслоившегося раствора с исходной концентрацией 20,6%

Рис. 2. Температурные зависимости  $D_s$  для 49%-ного раствора ОПГ в порах радиуса 7 (1); 5,2 (2); 3,5 (3) и 2,3 нм (4). 5 – зависимость сдвига температуры фазового расслоения в поре от ее радиуса

чески завершено. Совпадение температуры перегиба на зависимости  $D_s$  от  $T$  с  $T_p^\infty$ , определенных по помутнению образца, позволяет определять температуры фазового расслоения методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Это обстоятельство может быть важным при изучении растворов введенных в непрозрачные пористые среды.

Для растворов и расплава в порах силикагелей форма ДЗ хорошо описывается экспонентой в пределах двух порядков затухания амплитуды эха во всем исследованном диапазоне  $T$  и не зависит от  $t_s$ . Это неожиданное поведение ДЗ характерно как для однофазных, так и для многофазных систем с быстрым молекулярным обменом. Температурная зависимость  $D_s$  ОПГ для растворов, введенных в поры силикагеля КСК-2, представлена на рис. 1. При нагревании образца зависимость  $\lg D_s$  от  $T^{-1}$  в области низких температур имеет обычный линейный вид. Далее наблюдается излом кривой в точке  $T_p$ , и на небольшом температурном интервале ( $4^\circ$ )  $D_s$  олигомера практически не зависит от температуры. Дальнейший рост  $T$  приводит к заметному увеличению  $D_s$  и сопровождается сближением кривых  $\lg D_s(T^{-1})$ , полученных для растворов с различными концентрациями ОПГ.

При  $T > 70^\circ$  значения  $D_s$  измеренные для растворов, совпадают с КСД расплава. Температуру  $T_p$ , при которой происходит излом зависимости  $\lg D_s(T^{-1})$ , по-видимому, можно принять за температуру фазового расслоения в поре.  $T_p$  не совпадает с  $T_p^\infty$  и принимает значения 48, 48 и  $49^\circ$  для 20,6-, 29- и 49%-ных растворов соответственно.

Влияние размера пор на вид температурной зависимости  $D_s$  олигомера в 49%-ном растворе, введенном в различные по размеру пор силикагели, показано на рис. 2. С уменьшением радиуса пор трансляционная подвижность молекул замедляется, а излом зависимости  $\lg D_s(T^{-1})$  сдвигается

в сторону более высоких температур. На рис. 2 показана зависимость температуры фазового расслоения в порах от их радиуса в координатах  $(\lg(T_p - T_p^\infty) - \lg R)$ . Зависимость удовлетворительно описывается выражением  $T_p - T_p^\infty \sim R^{-b}$ , где  $b \approx 1$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brochard F., de Gennes P. G. // J. Phys. Letters France. 1983. V. 44. № 18. P. 785.
2. Maher J. V., Goldburg W. I., Pohl D. W., Lanz M. // Phys. Rev. Letters. 1984. V. 53. P. 60.
3. Goh M. C., Goldburg W. I., Knobler C. M. // Phys. Rev. Letters. 1987. V. 58. № 10. P. 1008.
4. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. // Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев, 1987. С. 37.
5. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. С. 225.
6. Tanner J. F. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2523.
7. Загдзай О. Э., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 106.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
27.06.89

УДК 541.64:532.77:539.9

© 1990 г. Ю. А. Алумян, Б. М. Гинзбург, А. А. Шепелевский

#### ОСОБЫЕ ВИДЫ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПОЛИ- $\gamma$ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА

Методом оптической поляризационной микроскопии в лиотропном полимерном холестерине в ячейке типа «сандвич» (продольная геометрия наблюдения) обнаружили электрогидродинамическую неустойчивость необычного вида, не описанного в литературе.

В работе [1] исследовали поведение в электрическом поле холестерического раствора поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в N-метилпирролидоне. Исследование проводили при поперечной геометрии наблюдения: растворы помещали в оптические кюветы, где электрическое поле (50 Гц) было направлено поперек направления наблюдения. После текстурных переходов и частичной раскрутки холестерила в нематик наблюдали электрогидродинамическую (ЭГД) неустойчивость в виде вихря, имеющего в плоскости наблюдения форму сильно вытянутого овала. По периметру овала происходила циркуляция вещества в планарной ориентации, но внутри овала формировалась гомеотропная ориентация.

В настоящей работе проведены исследования тех же растворов в ячейке типа «сандвич» при продольной геометрии наблюдения и при широкой вариации напряженности и частот поля. Предполагалось, что (по крайней мере при 50 Гц) будут наблюдаться те же ЭГД-неустойчивости, что и в оптической кювете [1], но в боковом направлении. Однако были обнаружены ЭГД-неустойчивости совершенно необычного вида, насколько нам известно, еще не описанного в литературе.

Исследовали растворы ПБГ с  $M_n=2 \cdot 10^5$  в N-метилпирролидоне. Синтез ПБГ и методика приготовления образцов<sup>1</sup> описаны в работах [2, 3]. После созревания и гомогенизации растворов в оптических кюветах с помощью поляризационного микроскопа измеряли шаги Р холестерических спиралей (ХС), а затем теми же

<sup>1</sup> Авторы признательны Г. П. Власову и его сотрудникам за предоставление образцов ПБГ.