

УДК 541.64:536.7:532.72

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ¹

© 2006 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, Н. В. Кудреватых,
А. Г. Галяс, М. С. Алексеева, Д. К. Кузнецов

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 19.12.2005 г.

Принята в печать 26.05.2006 г.

Методами точек помутнения, поляризационной микроскопии и с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки изучены фазовые переходы и фазовое состояние систем гидроксипропилцеллюзы–ДМАА и гидроксипропилцеллюза–этанол в магнитном поле и в его отсутствие. Магнитное поле изменяет структуру растворов и увеличивает температуру фазового перехода тем больше, чем выше напряженность поля. С повышением молекулярной массы полимера способность его макромолекул к ориентации в магнитном поле уменьшается. Растворы гидроксипропилцеллюзы являются “системами с памятью”. После прекращения воздействия на них магнитного поля ориентация макромолекул и повышенная температура фазового перехода сохраняются в течение многих часов.

Построение фазовых диаграмм полимерных растворов, в которых образуются жидкые кристаллы, – одно из важных направлений исследований таких систем [1–3]. Среди ЖК-систем особое место занимают растворы производных целлюлозы [3, 4]. Фазовые диаграммы ряда систем производные целлюлозы–низкомолекулярные жидкости приведены в обзоре [4]. Однако данные о фазовых диаграммах ЖК-систем в магнитном поле отсутствуют, хотя известно, что магнитное поле влияет как на структуру, так и на температуру фазовых переходов жидкокристаллических кристаллов [3]. Цель настоящей работы – изучение фазовых ЖК-переходов и фазового состояния систем гидроксипропилцеллюзы (ГПЦ)–этанол и ГПЦ–ДМАА в магнитном поле и в его отсутствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали два образца гидроксипропилцеллюлозы марки “Klucel” со степенью замещения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

3 и с $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1) и 1.15×10^6 (ГПЦ-2)². В качестве растворителей использовали этанол и ДМАА квалификации х.ч. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [5], величину которых определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 380 К.

Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [6], согласно которому за температуру перехода принимают температуру начала появления опалесценции раствора. Скорость охлаждения растворов составляла 12 град/ч. Наблюдаемое явление помутнения было обратимым. При проведении исследований в магнитном поле использовали установку, создающую постоянное магнитное поле с помощью электромагнита ФЛ-1 [7], ярмо которого отлито из железа “армко”. Зазор между наконечниками можно было варьировать в пределах 0–100 мм. Измерение напряженности магнитного поля показало, что если через обмотку катушек электромагнита пропускать ток в 15 А, то при диаметре полюсных наконеч-

² Авторы благодарят В.Е. Древаля (ИНХС РАН) за предоставление образцов.

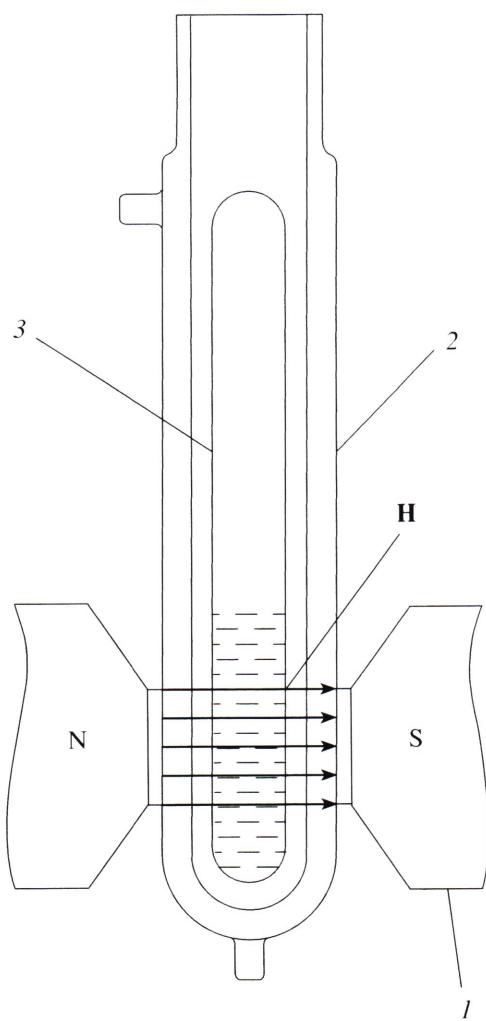


Рис. 1. Схема магнитной установки: 1 – наконечники электромагнита, 2 – термостатирующая рубашка, 3 – ампула с раствором. **H** – вектор напряженности магнитного поля.

ников 25 мм в зазоре 12 мм можно получить поле напряженностью около 2×10^6 А/м (~25 кЭ). Методом протонного резонанса было показано, что с точностью 0.07% поле является однородным в диаметре 50 мм, если диаметр полюсных наконечников равен 100 мм, а расстояние между ними 30 мм [7]. Схема проведения опыта представлена на рис. 1. В зазор между полюсами магнита помещали прозрачный при повышенной температуре раствор полимера в запаянной ампуле. Вектор напряженности магнитного поля был направлен перпендикулярно слою раствора толщиной ~5 мм в запаянной ампуле. С помощью термостатирующей рубашки температуру раствора понижали и фиксировали температуру начала появления опалесценции, которую связывали с возникновением ЖК-состояния.

Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационных микроскопов “Polam-112” и “Olympus BX 51”. Для этого каплю раствора помещали на предметное стекло и рассматривали в микроскоп. При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку (рис. 2). В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатор и анализатор) помещали запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора составляла ~5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГ-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего

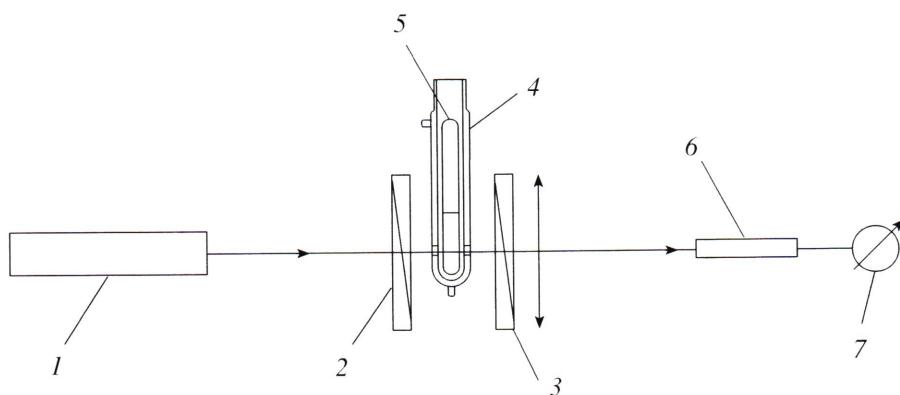


Рис. 2. Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: 1 – гелий-неоновый лазер ЛГ-105, 2 – поляризатор, 3 – анализатор, 4 – термостатирующая рубашка, 5 – запаянная ампула с раствором, 6 – фотодиод ФД-26 К, 7 – микроамперметр М-2000.

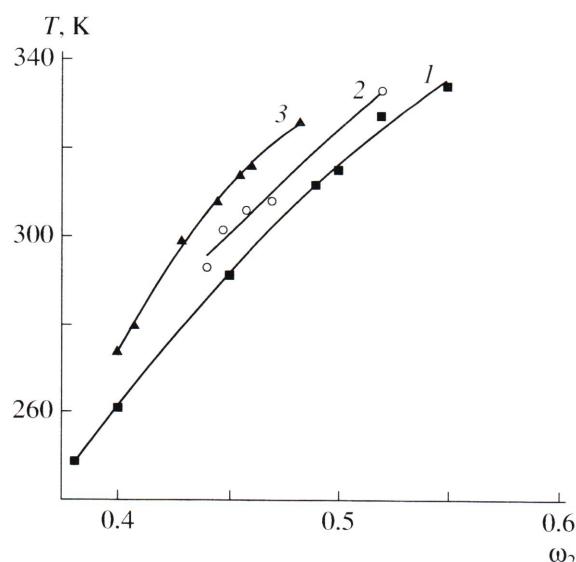


Рис. 3. Пограничные кривые для систем ГПЦ-1 – ДМАА (1), ГПЦ-1 – этанол (2) и ГПЦ-2 – ДМАА (3).

света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном охлаждением, наблюдали увеличение интенсивности, фиксируемое с помощью фотодиода и микроамперметра. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены определенные для систем ГПЦ-1–ДМАА, ГПЦ-2–ДМАА и ГПЦ-1–этанол пограничные кривые, отделяющие область изотропных растворов от области существования изотропной и анизотропной фаз. Полученные пограничные кривые удовлетворительно согласуются с литературными данными [4]. Было обнаружено, что в неполяризованном свете концентрированные растворы ГПЦ имеют радужную окраску. Это согласуется с литературными данными и свидетельствует об образовании в них хо-

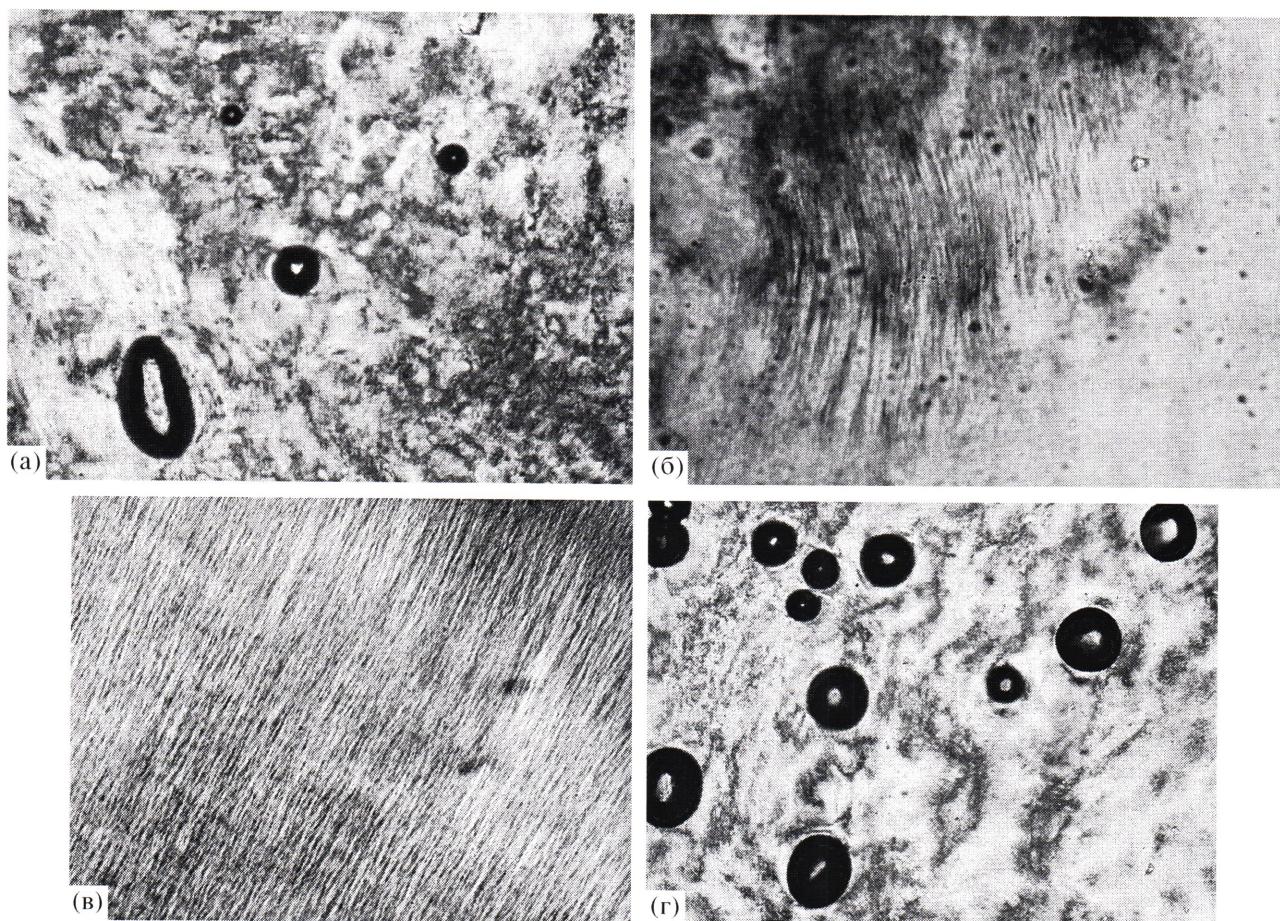


Рис. 4 Микрофотографии растворов в скрещенных поляроидах для систем ГПЦ-2-ДМАА (а, б), ГПЦ-1 – ДМАА (в) и ГПЦ-1 – этанол (г). $c = 47.9$ (а, б) и 52.0% (в, г); $H = 0$ (а, г) и 9 кЭ (б, в); увеличение 60 (а, б), 250 (в) и 360 (г).

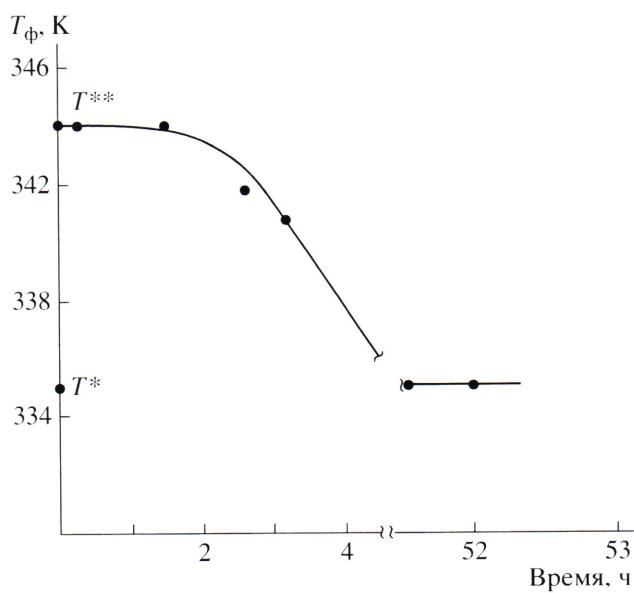


Рис. 5. Временная зависимость T_ϕ для раствора ГПЦ-2 в DMAA ($c = 51.3\%$) при 370 K . T^* – температура ЖК-перехода вне поля, T^{**} – в поле ($H = 7\text{ кЭ}$).

лестерических жидкких кристаллов [4, 8]. Для образца ГПЦ с большей ММ пограничная кривая смешена в область более разбавленных растворов, что согласуется с существующими теоретическими положениями [3]. Так, согласно Флори [9], критическая концентрация полимера ϕ_2^* , выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связана с асимметрией макромолекул x со-

отношением $\phi_2^* = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right)$, где x – отношение

длины молекулы к ее диаметру. С увеличением ММ полимера степень анизометрии макромолекулы возрастает, что приводит к уменьшению ϕ_2^* .

На рис. 4 представлены микрофотографии изученных растворов, полученные в скрещенных поляроидах. Радужная окраска указывает на анизотропное фазовое состояние растворов (темные пятна являются изображением пузырьков воздуха). Также здесь приведены микрофотографии растворов ГПЦ в DMAA через 20 мин после прекращения воздействия магнитного поля на систему. Видно, что наблюдается “полосатая” структура, указывающая на формирование крупных доменов в процессе ориентации. Аналогичное

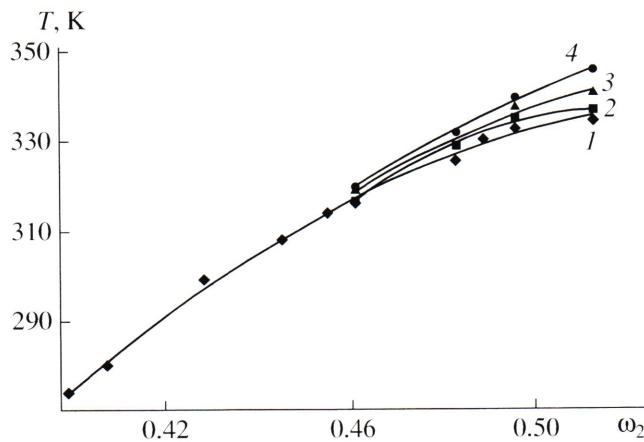


Рис. 6. Пограничные кривые системы ГПЦ-2–DMAA. $H = 0$ (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4).

явление для других систем полимер–растворитель описано в работе [3].

Наложение магнитного поля приводит к повышению температуры образования ЖК-фазы T_ϕ в растворах ГПЦ в DMAA и этаноле. Было обнаружено, что после прекращения воздействия магнитным полем повышенная T_ϕ сохраняется в течение многих часов (рис. 5). Это свидетельствует о сохранении в растворах структуры, наведенной магнитным полем. Таким образом, данные системы являются “системами с памятью” [10]. Аналогичное явление отмечено и в работе [11]. Со временем в результате теплового движения молекул вызванная магнитным полем структура разрушается, что приводит к понижению температуры

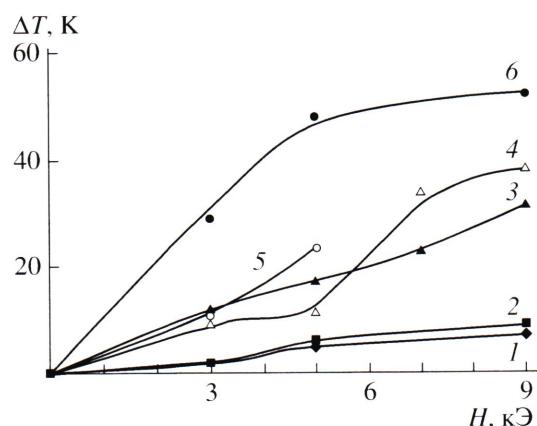


Рис. 7. Зависимость ΔT от H для растворов ГПЦ-2 (1, 2) и ГПЦ-1 (3–6) в DMAA (1–4) и в этаноле (5, 6). $c = 49.6$ (1), 51.3 (2), 52.0 (3), 49.0 (4), 46.9 (5) и 45.8% (6).

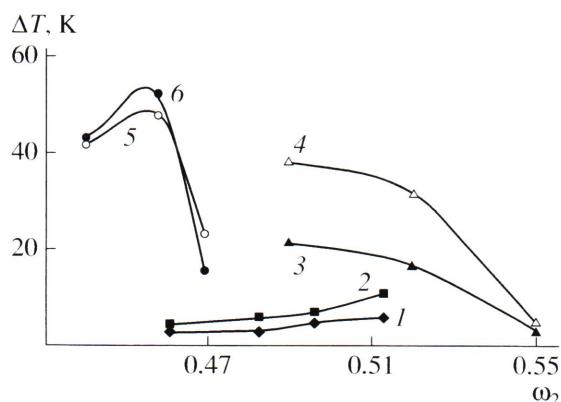


Рис. 8. Концентрационная зависимость ΔT для растворов ГПЦ-2 (1, 2) и ГПЦ-1 (3–6) в ДМАА (1–4) и в этаноле (5, 6). $H = 5$ (1, 3, 5) и 9 кЭ (2, 4, 6).

возникновения жидкокристаллической фазы до исходного значения.

Пограничные кривые для системы ГПЦ-2–ДМАА при разных напряженностях H магнитного поля приведены на рис. 6. Видно, что с увеличением H пограничные кривые смещаются в область более высоких температур. Как следует из литературных данных [3], молекулы жидкого кристалла ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям магнитного поля. Такая ориентация обусловлена не наличием постоянных магнитных моментов, а молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекул. Дополнительная ориентация макромолекул (образование доменов), вызванная магнитным полем, приводит к повышению температуры образования ЖК-фазы в растворах ГПЦ. Чем выше напряженность магнитного поля H , тем больше ориентация макромолекул и тем выше T_f . Аналогичное явление обнаружено и для растворов ГПЦ в этаноле. Наиболее явно это следует из рис. 7, на котором представлена зависимость ΔT (ΔT – разность температур ЖК-перехода в магнитном поле и в его отсутствие) от H . Необходимо отметить, что для растворов образца ГПЦ-1, имеющего меньшую ММ, величина ΔT существенно больше. Это свидетельствует о большей ориентации в магнитном поле молекул меньших размеров, что согласуется с литературными данными [12].

На рис. 8 показана концентрационная зависимость ΔT для систем ГПЦ–ДМАА и ГПЦ–этанол

при разной напряженности магнитного поля. Анализируя влияние концентрации растворов ГПЦ на вызванное магнитным полем изменение температур фазового перехода, следует учитывать два фактора: 1) рост концентрации приводит к увеличению числа макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, что должно способствовать возрастанию T_f ; 2) повышение концентрации полимера в растворе вызывает увеличение вязкости и частоты флюктуационной сетки зацеплений, что препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние магнитного поля. В целом зависимость ΔT от концентрации описывается, по-видимому, кривой с максимумом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. С. 132.
- Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
- Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
- Чечерников В.И. Магнитные измерения. М.: МГУ, 1969.
- Капустин А.П. Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
- Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
- Tager A.A. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 1347.
- Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. // Ориентационные явления в растворах полимеров / Под ред. Папкова С.П., Малкина А.Я. М.: Химия, 1980. С. 9.
- Кольцов А.И., Капралова В.М., Ром Х., Хачатуров А.С., Шабельс Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1765.

Phase Transitions of Hydroxypropylcellulose Liquid-Crystalline Solutions in Magnetic Field

S. A. Vshivkov, E. V. Rusinova, N. V. Kudrevatykh, A. G. Galyas,
M. S. Alekseeva, and D. K. Kuznetsov

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru*

Abstract—The phase transitions and the phase state of hydroxypropylcellulose–DMAc and hydroxypropylcellulose–ethanol solutions both under an applied magnetic field and in its absence have been studied via the cloud-point method, polarization microscopy, and polarization-photoelectric measurements. The magnetic field changes the structure of solutions and increases the phase transition temperature. The higher the field strength, the more pronounced this effect. As the molecular mass of the polymer grows, the ability of its macromolecules to orient in the magnetic field tends to increase. Hydroxypropylcellulose solutions fall into the family of memory systems. When the magnetic field is switched off, the orientation of macromolecules and the increased phase transition temperature are preserved for many hours.