

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 2, с. 354–358

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ¹

© 2007 г. Е. В. Русинова, С. А. Вшивков, М. С. Алексеева

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 20.12.2005 г.
Принята в печать 25.07.2006 г.

Методами точек помутнения и поляризационной микроскопии с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки и модифицированного пластовискозиметра изучены фазовые переходы и фазовое состояние системы гидроксипропилцеллюлоза–ДМАА в статических условиях и в сдвиговом поле. Деформирование растворов приводит к изменению структуры растворов и повышению температур возникновения ЖК-фазы, что обусловлено дополнительной ориентацией макромолекул по направлению течения. С увеличением ММ полимера способность его макромолекул к ориентации в сдвиговом поле уменьшается. Влияние деформирования на фазовые переходы в растворах гидроксипропилцеллюлозы носит экстремальный характер.

При эксплуатации и переработке полимерные системы подвергаются различным механическим воздействиям (деформациям сдвига, растяжения, сжатия и т.д.). Так, направленное механическое воздействие является основным способом ориентирования полимеров с целью улучшения их механических свойств. Молекулярная ориентация, реализующаяся при деформации растворов или расплавов, зафиксированная фазовым переходом, открыла возможность получения высокопрочных материалов [1]. Особое значение для этих целей представляют полимерные ЖК-системы. Благодаря способности макромолекул легко ориентироваться во внешних полях, они широко используются для получения высокомодульных волокон путем переработки ЖК-растворов [1, 2]. Для регулирования этих процессов необходимо знание фазовых диаграмм перерабатываемых си-

стем как в статических условиях, так и в условиях деформирования. Среди ЖК-систем особое место занимают растворы производных целлюлозы [2, 3]. Однако, несмотря на многочисленные исследования [3], полного представления о виде их фазовых диаграмм нет. Отдельные фрагменты диаграмм получены для систем, не возмущенных внешним воздействием, хотя известно, что механическое и электромагнитное поля влияют на структуру и температуру фазового перехода жидких кристаллов [1, 2]. Данные о фазовых диаграммах ЖК-систем в условиях деформирования отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение фазовых ЖК-переходов и фазового состояния системы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ)–ДМАА в статических и динамических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы ГПЦ марки “Klucel” со степенью замещения, равное трем, и $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1) и 1.16×10^6 (ГПЦ-2). В качестве

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

E-mail: elena.rusinova@usu.ru (Русинова Елена Витальевна).

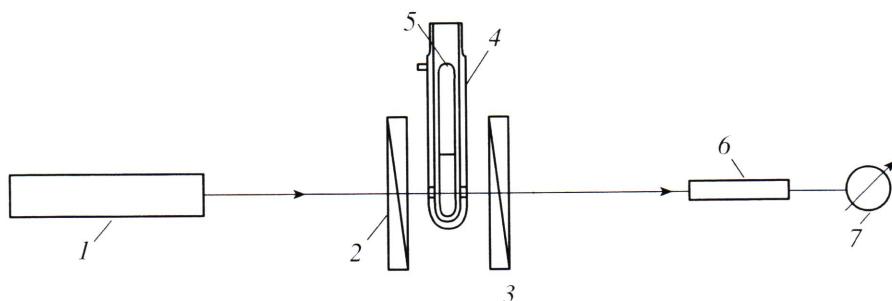


Рис. 1. Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: 1 – гелий-неоновый лазер, 2 – поляризатор, 3 – анализатор, 4 – термостатирующая рубашка, 5 – запаянная ампула с раствором, 6 – фотодиод, 7 – микроамперметр.

растворителя использовали ДМАА квалификации х. ч. О чистоте растворителя судили по показателю преломления [4], величину которого определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 360 К.

Температуру фазового перехода находили методом точек помутнения (метод Алексеева) [5], согласно которому за температуру перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Скорость охлаждения растворов составляла 12 град/ч. Наблюданное помутнение было обратимым. Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационных микроскопов “Polam-112” и “Olympus BX 51”.

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку (рис. 1). В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным при повышенной температуре раствором полимера; температуру понижали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном охлаждением, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотосопротивления. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

Определение температур фазового перехода в динамических условиях проводили с помощью

модифицированного ротационного пластовискозиметра ПВР-2. В зазор ~0.3 мм между стеклянными ротором и статором помещали изотропный при повышенной температуре раствор полимера. Задавали постоянную скорость сдвига и охлаждали рабочий узел со скоростью 12 град/ч с помощью термостатирующей рубашки. За температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Наблюдаемое помутнение было обратимым.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены результаты исследования фазовых переходов в системе ГПЦ–ДМАА. По-

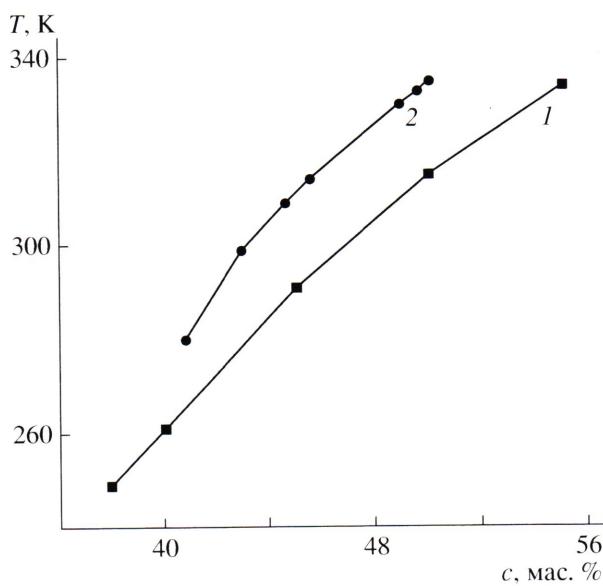


Рис. 2. Пограничные кривые систем ГПЦ-1–ДМАА (1) и ГПЦ-2–ДМАА (2).

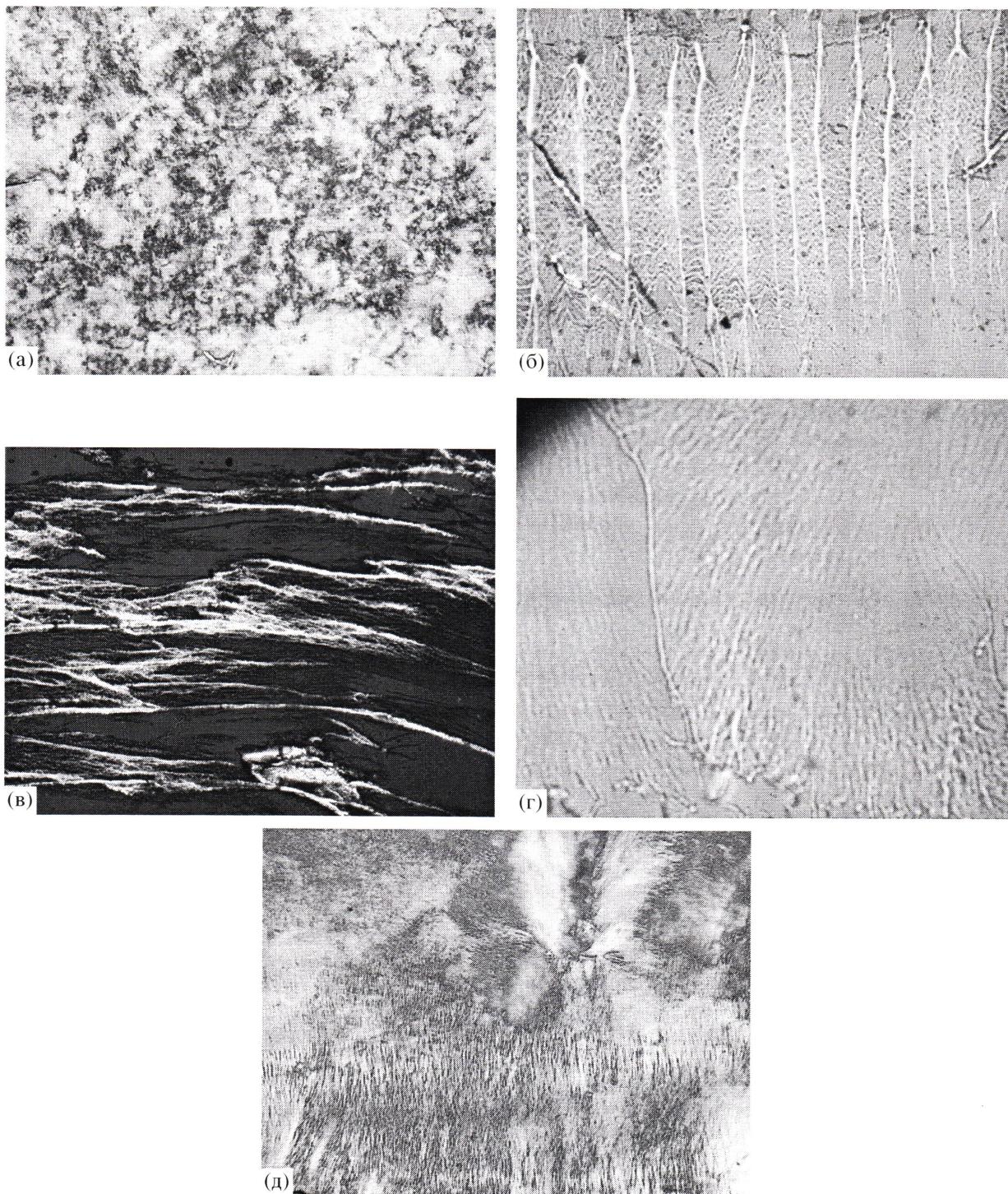


Рис. 3. Микрофотографии растворов ГПЦ-2 в ДМАА до (а) и после (б–д) деформирования. $c = 45.5$ (а, б), 48.9 (в), 50.5 (г) и 42.9% (д); $\dot{\gamma} = 12$ (б–г) и 60 с^{-1} (д). Увеличение 60 (а–в) и 250 (г, д).

граничные кривые, отделяющие область изотропных растворов от области существования изотропной и анизотропной фаз, удовлетворительно согласуются с фазовой диаграммой этой системы, описанной в работе [3]. Согласно лите-

ратурным данным [3], в растворах ГПЦ в ДМАА образуются жидкие кристаллы холестерического типа, о чем свидетельствует также радужная окраска концентрированных растворов в неполяризованном свете.

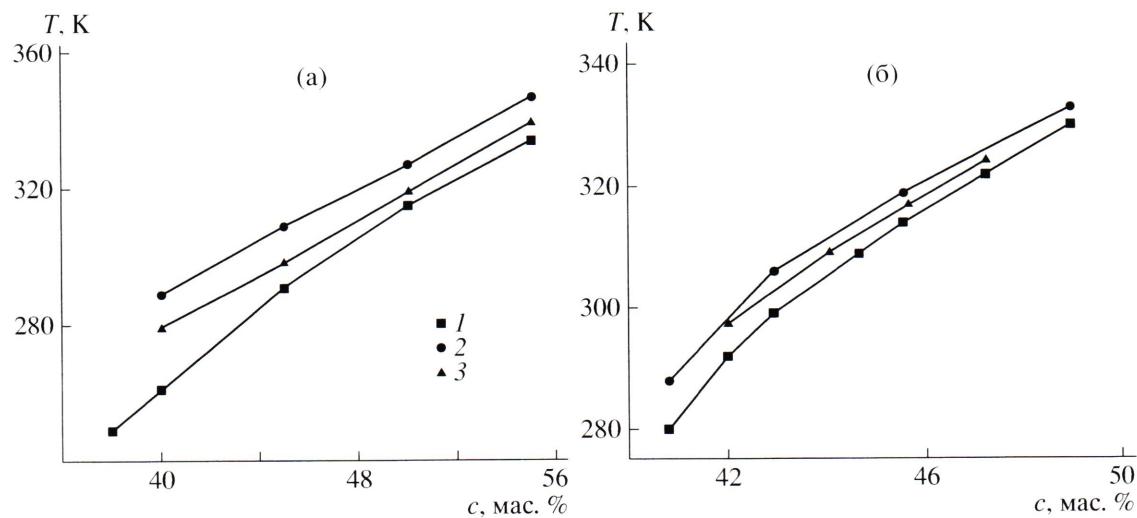


Рис. 4. Пограничные кривые систем ГПЦ-1–ДМАА (а) и ГПЦ-2–ДМАА (б), определенные при скорости сдвига 0 (1), 12 (2) и 60 с⁻¹ (3).

С увеличением ММ полимера пограничная кривая, отвечающая возникновению анизотропной ЖК-фазы в растворах, смещается в область меньших концентраций. Это согласуется с существующими теоретическими положениями [3]. Так, согласно Флори [6], критическая концентрация полимера ϕ_2^* , выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связано с асимметрией макромолекул x следующим соотношением:

$$\phi_2^* = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right), \text{ где } x - \text{ отношение длины макромолекулы к ее диаметру.}$$

С повышением ММ полимера степень анизометрии макромолекулы возрастает, в результате чего уменьшается ϕ_2^* .

На рис. 3 представлена микрофотография раствора ГПЦ-2 в ДМАА (поляроиды скрещены). Окраска свидетельствует об анизотропном фазовом состоянии системы. На рис. 4 даны пограничные кривые системы ГПЦ–ДМАА, определенные при разных скоростях сдвига. Механическое воздействие приводит к повышению температуры образования ЖК-фазы, что обусловлено дополнительной ориентацией макромолекул ГПЦ по направлению течения. Наиболее явно это следует из рис. 5: зависимость ΔT (ΔT – разность между температурами фазового перехода в динамических и статических условиях) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ описывается кривой с максимумом. Аналогичное явление обнаружено для ряда систем полимер–полимер и полимер–растворитель

с кристаллическим разделением фаз [5]. Такой характер зависимости связывают с протеканием в растворах двух противоположно направленных процессов: ориентации макромолекул по направлению течения, что способствует фазовому переходу, и разрушению зародышей новой фазы механическим полем, что препятствует фазовому переходу. В изученном диапазоне скоростей сдвига в растворах ГПЦ преобладают процессы ори-

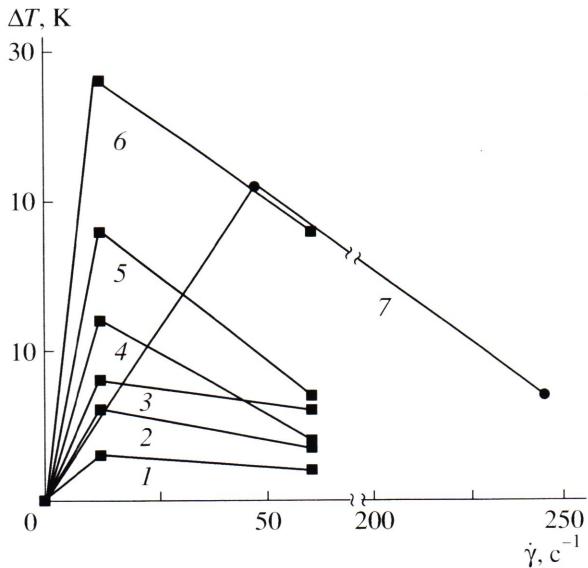


Рис. 5. Зависимость ΔT от скорости сдвига для растворов ГПЦ-2 (1–3) и ГПЦ-1(4–6) в ДМАА, а также ПЭ ($M = 2.3 \times 10^5$) в *n*-ксилоле (7). $c = 48.9$ (1), 44.6 (2), 40.8 (3), 50.0 (4), 45.0 (5), 40.0% (6, 7).

ентации макромолекул; это проявляется в повышении (по сравнению со статическими условиями) температуры образования ЖК-фазы. На рис. 5 для сравнения приведены данные для системы с кристаллическим разделением фаз ПЭ-*n*-кисилол [7]. Видно, что ориентационные процессы (увеличение ΔT) для ЖК-перехода наблюдаются при более низкой скорости сдвига.

Из рис. 5 следует также, что с увеличением концентрации полимера в растворах уменьшается величина ΔT . Аналогичное явление обнаружено для ряда полимерных систем с аморфным и кристаллическим разделением фаз [5] и связано, по-видимому, с ростом вязкости и плотности флюктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов.

Повышение молекулярной массы ГПЦ также приводит к уменьшению величины ΔT . Это обусловлено тем, что большим по размерам молекулам труднее ориентироваться по направлению течения, чем малым. Аналогичное явление при ориентации макромолекул в магнитном поле было обнаружено в работе [8].

На рис. 3б–3д приведены микрофотографии растворов ГПЦ после деформирования. Обнаружено появление “полосатых” структур, свидетельствующее об образовании доменов [2]. Таким образом, деформирование растворов ГПЦ вызывает дополнительную ориентацию макро-

молекул, что и приводит к росту температуры фазового перехода.

Авторы выражают благодарность В.Г. Куличихину (ИНХС РАН) за предоставление образцов гидроксипропилцеллюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
2. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
3. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
4. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
5. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
6. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
7. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
8. Кольцов А.И., Капралова В.М., Ром X., Хачатуров А.С., Шабельс Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1765.

Phase Transitions in Liquid Crystalline Solutions of Hydroxypropyl Cellulose under Deformation

E. V. Rusinova, S. A. Vshivkov, and M. S. Alekseeva

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

Abstract—Phase transitions and the physical state of the hydroxypropyl cellulose–dimethylacetamide system under static conditions and in a shear field were studied by the cloud-point and polarized optical microscopy techniques using a polarization-photoelectric setup and a modified plasticorder. The deformation of solutions leads to a change in their structure and elevation of liquid-crystalline phase formation temperatures, a result that is due to the additional orientation of macromolecules in the flow direction. The ability of macromolecules to be oriented in a shear field decreases with an increase in the molecular mass of the polymer. The influence of deformation on phase transitions in hydroxypropyl cellulose solutions is nonmonotonic in character.