

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И В СДВИГОВОМ ПОЛЕ¹

© 2007 г. С. А. Вшивков*, Е. В. Русинова*, Л. И. Куценко**

*Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

**Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 16.10.2006 г.

Принята в печать 01.02.2007 г.

Методами точек помутнения и поляризационной микроскопии, с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки и модифицированного пластовискозиметра изучены фазовые переходы в системах цианэтилцеллюлоза–ДМФА, цианэтилцеллюлоза–ДМАА и цианэтилцеллюлоза–(трифторуксусная кислота + метиленхлорид). Показано, что с увеличением полярности молекул растворителя ЖК-фаза возникает при более высоких концентрациях и более низких температурах. Сдвиговое деформирование растворов цианэтилцеллюлозы в ДМФА и ДМАА приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы. Влияние сдвигового поля на фазовые переходы в растворах цианэтилцеллюлозы имеет экстремальный характер.

Изучение фазовых переходов в полимерных системах является одной из центральных задач физической химии полимеров. Процессы, связанные с возникновением новых фаз, играют определяющую роль при проведении полимеризации, поликонденсации, адсорбции из растворов, микрокапсулировании, получении волокон и мембранных. Практически во всех случаях при проведении синтеза и переработки растворы полимеров подвергаются различным деформациям. Это приводит к изменению структуры систем и в ряде случаев к фазовым переходам, которые при этих же температурах и концентрациях в статических условиях не реализуются. Экспериментальному изучению и теоретическому рассмотрению фазовых переходов в деформируемых полимерных системах с аморфным и кристаллическим разделением фаз посвящено достаточно много работ, обобщенных в обзорах и монографиях [1–5]. Однако сведения о влиянии деформирования на фазовые диаграммы ЖК-систем практически отсут-

ствуют, хотя известно, что при механическом воздействии могут изменяться структура жидких кристаллов и температура фазового ЖК-перехода [6, 7]. Цель настоящей работы – исследование фазовых ЖК-переходов систем цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ)–(трифторуксусная кислота (ТФУК) + + метиленхлорид), ЦЭЦ–ДМАА и ЦЭЦ–ДМФА в статических условиях и в сдвиговом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образец ЦЭЦ со степенью замещения 2.6 и $M_w = 1.9 \times 10^5$. В качестве растворителей использовали ДМФА, ДМАА квалификации х.ч., а также смесь ТФУК с метиленхлоридом в массовом соотношении 1 : 1. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [8], величины которых определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 350 К.

Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [1]. Скорость охлаждения растворов составляла 12 К/ч. Наблюдаемое помутнение было обратимым. Температуру фазового перехода в динами-

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

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

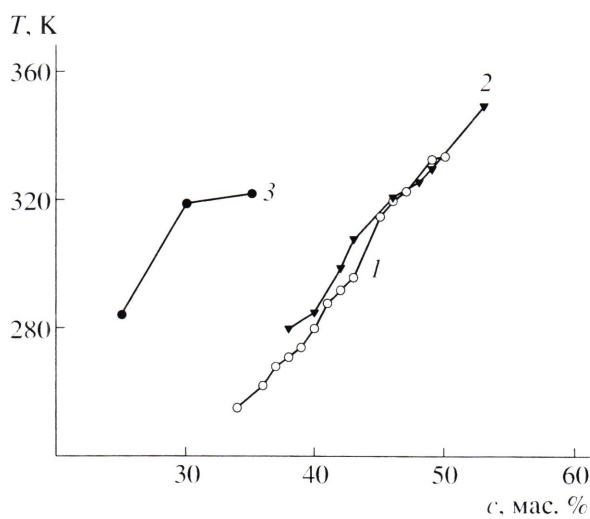


Рис. 1. Пограничные кривые систем ЦЭЦ–ДМФА (1), ЦЭЦ–ДМАА (2) и ЦЭЦ–(ТФУК + метиленхлорид) (3).

ческих условиях измеряли 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 К/ч, используя терmostатирующую рубашку. За температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. 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 [9]. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижали с помощью терmostатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора составляла ~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, увеличивалась интенсивность светопропускания, фиксируемого с помощью фотодиода. Это свидетель-

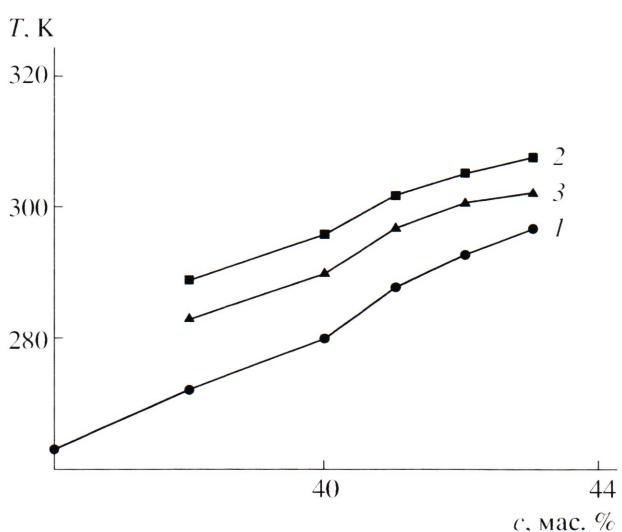


Рис. 2. Пограничные кривые системы ЦЭЦ–ДМФА. $\dot{\gamma} = 0$ (1), 12 (2) и 60 с^{-1} (3).

ствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены отвечающие началу возникновения ЖК-фазы в растворах пограничные кривые изученных систем. Видно, что для растворов ЦЭЦ в ДМФА и ДМАА кривые находятся в области более высоких концентраций, чем пограничная кривая системы ЦЭЦ–(ТФУК + метиленхлорид). По-видимому, это связано с возрастанием полярности молекул растворителей. Дипольные моменты μ молекул растворителей составляют [10] 3.86 (ДМФА), 3.81 (ДМАА), 1.59 (метиленхлорид) и 2.28 Д (ТФУК). Рассчитанная по аддитивной схеме величина μ смеси ТФУК + метиленхлорид составила 1.94 Д. Молекулы растворителя с увеличением их полярности могут разрушать взаимодействие между макромолекулами ЦЭЦ в большей степени, что приводит к уменьшению их способности к образованию ЖК-порядка в растворах. Молекулы ДМАА и ДМФА обладают практически одинаковой полярностью, и положение пограничных кривых растворов ЦЭЦ в этих растворителях отличается незначительно.

Для системы ЦЭЦ–(ТФУК + метиленхлорид) обнаружено, что в диапазоне составов 1–24% растворы ЦЭЦ имеют темно-коричневую окраску в проходящем и рассеянном свете при неполяризо-

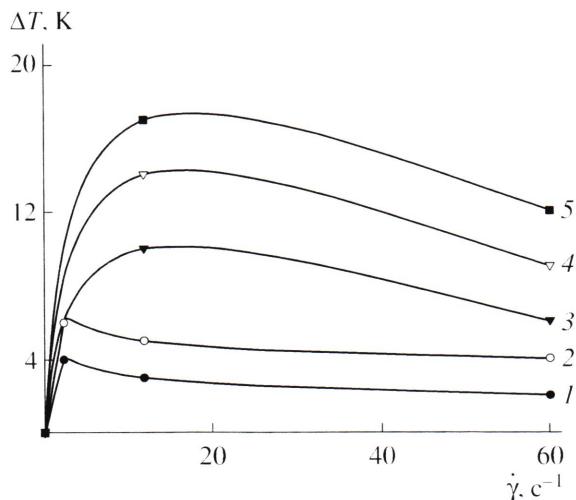


Рис. 3. Зависимость ΔT от скорости сдвига для растворов ЦЭЦ в ДМАА (1, 2) и ДМФА (3–5). $c = 42.9$ (1), 51.2 (2), 43.0 (3), 41.0 (4) и 38.0% (5).

ванном падающем. С дальнейшим повышением концентрации растворы сохраняют темно-коричневую окраску в проходящем свете. В рассеянном же свете их окраска меняется: с увеличением концентрации ЦЭЦ наблюдаются следующие цветовые переходы: темно-коричневый → зеленый → синий → черный. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [11, 12]. Обнаруженная при неполяризованном падающем свете радужная окраска растворов ЦЭЦ типична для холестерических жидкокристаллов.

На рис. 2 представлены результаты исследования фазовых переходов системы ЦЭЦ–ДМФА в статических условиях и в сдвиговом поле. Механическое воздействие приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы, что обусловлено изменением ориентации макромолекул ЦЭЦ в растворах. Аналогичное явление обнаружено для системы ЦЭЦ–ДМАА. Зависимость ΔT (ΔT – разность температур фазового перехода в динамических и статических условиях) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ описывается кривой с максимумом (рис. 3). Аналогичное явление обнаружено для ряда систем полимер–растворитель, полимер–полимер с кристаллическим разделением фаз [1]. Такой характер зависимости связывают [1, 2, 5] с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: ориентации макромолекул по направлению течения, что способствует фазово-

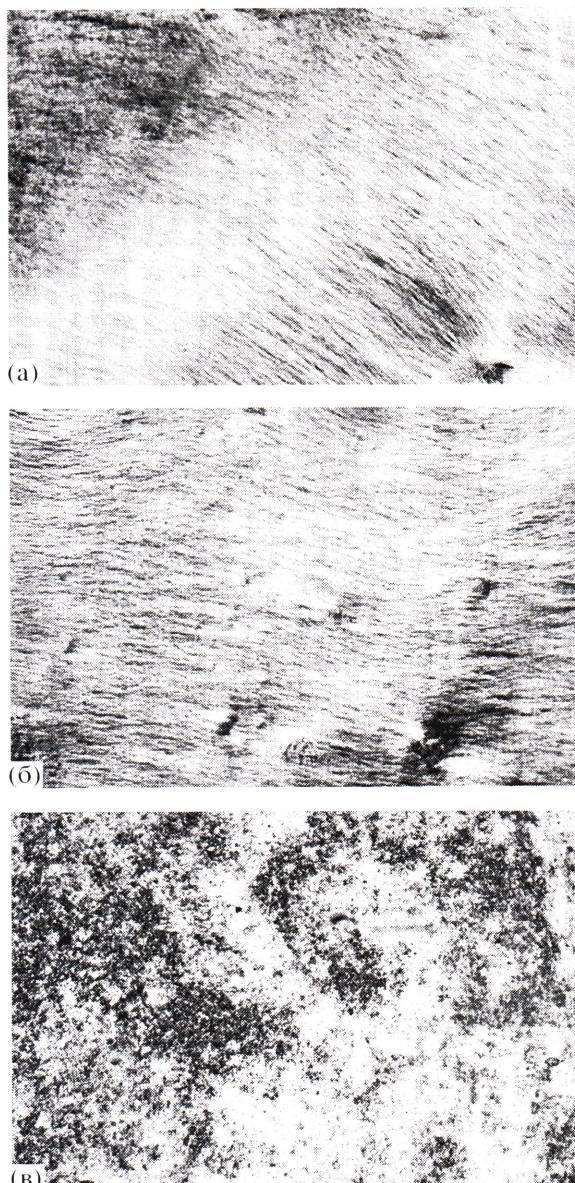


Рис. 4. Микрофотографии раствора ЦЭЦ в ДМАА ($c = 51.2\%$) до (а) и после (б, в) деформирования. $\dot{\gamma} = 12$ (б) и 60 с⁻¹ (в). Увеличение 250. Поляроиды скрещены.

му переходу, и разрушения механическим полем зародышей новой фазы, что препятствует возникновению ЖК-фазы. В изученном диапазоне скоростей сдвига преобладают ориентационные процессы, что проявляется в повышении (по сравнению со статическими условиями) температуры образования ЖК-фазы.

Микрофотографии растворов ЦЭЦ до и после деформирования представлены на рис. 4. Обнаружено появление текстуры, указывающей на обра-

зование доменов [6]. Это свидетельствует об изменении ориентации макромолекул при деформировании растворов ЦЭЦ, способствующем повышению температуры фазового перехода. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [12], в которой было показано, что вследствие сдвигового деформирования растворов ЦЭЦ ($c = 30\%$) в трифтогоркусной кислоте и ее смеси с метиленхлоридом в соотношении 2 : 1 появляются аналогичные текстуры, наблюдаемые в поляризационном микроскопе, что свидетельствует об образовании ЖК нематического типа, фиксируемого методом РСА. Таким образом деформирование растворов ЦЭЦ приводит к смене типа ЖК с холестерического на нематический, что проявляется в повышении температуры фазового ЖК-перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
2. Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.
3. Русинова Е.В., Вшивков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1062.
4. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1051.
5. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
6. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкоクリсталическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
7. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
8. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
9. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галия А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870.
10. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.
11. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
12. Волков Л.А., Кущенко Л.И., Кулакова О.М., Мельцер Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 27.

Phase Transitions of Liquid Crystalline Cyanoethyl Cellulose Solutions under Static Conditions and in Shear Field

S. A. Vshivkov^a, E. V. Rusinova^a, and L. I. Kutsenko^b

^a Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—Phase transitions in the systems cyanoethyl cellulose–DMF, cyanoethyl cellulose–DMAA, and cyanoethyl cellulose–(trifluoroacetic acid + methylene chloride) were studied by means of the cloud-point and polarization microscopy techniques, as well as with a photoelectric polarization unit and a modified plasticorder. It was shown that the LC phase appears at higher concentrations and lower temperatures as the polarity of solvent molecules increases. The shear deformation of cyanoethyl cellulose solutions in DMF and DMAA results in the expansion of the temperature–concentration region of existence of the LC phase. The effect of shear field on phase transitions in cyanoethyl cellulose solutions is nonmonotonic in character.