

УДК 541.64:536.7:539.3:547.458.82

## ФАЗОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ СИСТЕМАХ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗА-ЭТАНОЛ И ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗА-УКСУСНАЯ КИСЛОТА<sup>1</sup>

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

Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 05.02.2007 г.  
Принята в печать 05.04.2007 г.

Методами точек помутнения и поляризационной микроскопии, с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки и модифицированного пластовискозиметра изучены фазовые переходы и фазовое состояние смесей гидроксипропилцеллюзы с этанолом и уксусной кислотой в статических условиях и в сдвиговом поле. Деформирование растворов приводит к понижению температуры возникновения жидкокристаллической фазы и к смене типа жидкокристаллов с холестерического на нематический.

Целлюлоза – один из наиболее распространенных природных полимеров – широко используется в различных областях народного хозяйства. Обнаружение и изучение в 60–80-х годах XX века ЖК-состояния в растворах и расплавах ряда производных целлюлозы вызвало большой интерес к этой проблеме [1], что прежде всего обусловлено достигнутым прогрессом в получении высокопрочных полимерных материалов (волокон, пленок) через стадию ЖК-состояния. Интенсивное исследование ЖК-растворов производных целлюлозы во многом объясняется и тем обстоятельством, что это недефицитные, широко распространенные полимеры. Фрагменты фазовых диаграмм таких систем приводятся в обзоре [1]. Однако представленные данные относятся к растворам, не возмущенным внешним воздействием, например магнитным или механическим полем. Цель настоящей работы – изучение фазовых ЖК-переходов и фазового состояния систем гидроксипропилцеллюз (ГПЦ)-этанол и ГПЦ-уксусная кислота в статических условиях и в сдвиговом поле.

<sup>1</sup> 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).

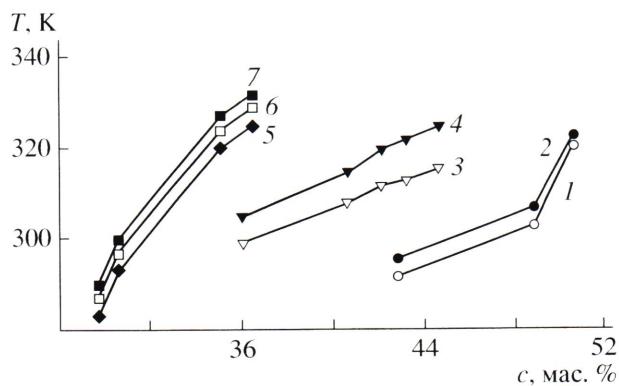
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы ГПЦ марки “Klucel” со степенью замещения 3.4 и с  $M_w = 9.5 \times 10^4$  (ГПЦ-1),  $1.4 \times 10^5$  (ГПЦ-2) и  $1.15 \times 10^6$  (ГПЦ-3). Методом PCA было показано, что степень кристалличности образцов ГПЦ не превышает 15%. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 в излучении Cu  $K_{\alpha}$ .

В качестве растворителей использовали этанол и уксусную кислоту квалификации х.ч. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [2], величины которых определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 393 К в уксусной кислоте и при 333 К в этаноле.

Температуру фазового перехода  $T_f$  находили методом точек помутнения (метод Алексеева) [3]. Скорость охлаждения растворов составляла 12 К/ч. Для определения температуры фазового перехода в динамических условиях с использованием модифицированного ротационного пластовискозиметра ПВР-2 применяли две методики [3].

1. В зазор ~0.3 мм между стеклянным ротором и статором помещали изотропный при повышенной температуре раствор полимера. Задавали постоянную скорость сдвига и охлаждали рабочий



**Рис. 1.** Пограничные кривые систем ГПЦ-1-этанол (1, 2), ГПЦ-3-этанол (3, 4) и ГПЦ-2-уксусная кислота (5–7), определенные в динамических (1, 3, 5, 6) и статических условиях (2, 4, 7).  $\gamma = 12$  (1, 6), 8 (3) и  $60\text{ c}^{-1}$  (5).

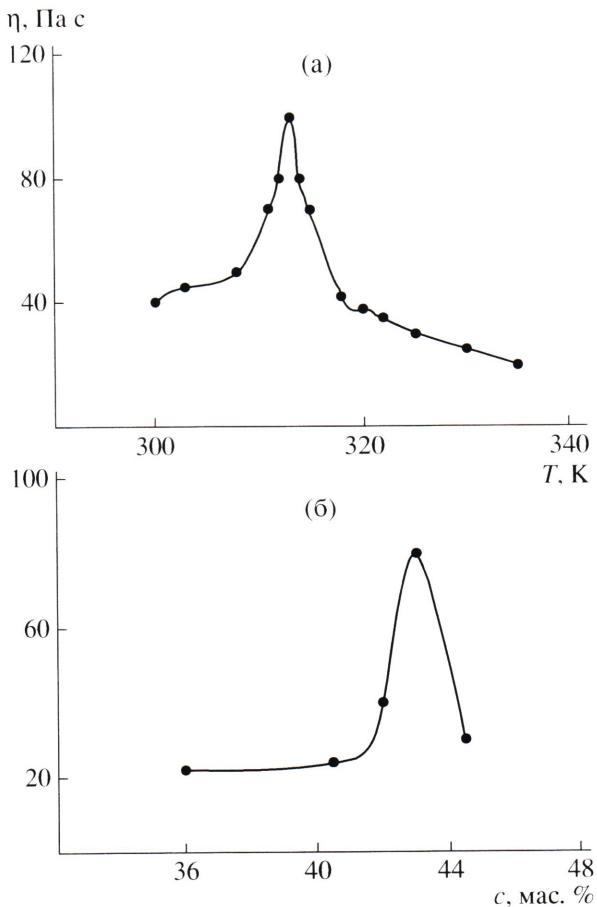
узел со скоростью 12 К/ч с помощью термостатирующей рубашки. За температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Наблюданное явление помутнения было обратимым.

2. В металлический рабочий узел пластовико-симметра помещали раствор, измеряли температурную зависимость напряжения сдвига и рассчитывали вязкость  $\eta$ . За  $T_f$  принимали температуру резкого изменения хода кривой  $\eta-T$ . Измерения проводили при скорости сдвига 8, 12 и  $60\text{ c}^{-1}$ . Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационных микроскопов “Polam-112” и “Olympus BX-51”.

Для определения типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку [4]. В зазор между скрещенными поляроидами помещали ампулу с раствором полимера, который охлаждали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды и ампулу с раствором пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. При помутнении системы, вызванном охлаждением, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены пограничные кривые изученных систем, отделяющие изотропные растворо-



**Рис. 2.** Температурная (а) и концентрационная (б) зависимости вязкости растворов ГПЦ-3 в этаноле. а:  $c = 43.2\%$ ,  $\gamma = 8\text{ c}^{-1}$ ; б:  $T = 313\text{ K}$ ,  $\gamma = 8\text{ c}^{-1}$ .

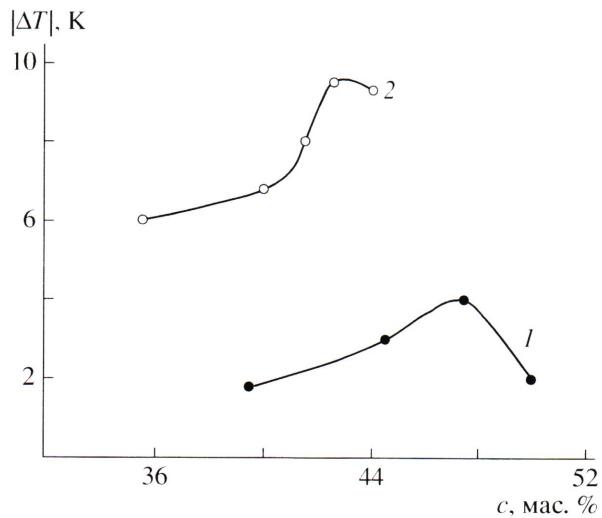
ры от анизотропных. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными [1]. В анизотропных растворах ГПЦ образуются жидкие кристаллы холестерического типа [1]. С увеличением ММ целлюлозы пограничная кривая, отвечающая возникновению анизотропной ЖК-фазы растворов в этаноле, смещается в область меньших концентраций. Это соответствует существующим теоретическим положениям [5, 6]. Так, согласно Flory [6], критическая концентрация полимера  $\phi_2^*$ , выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связана с асимметрией макромолекул (отношение длины макромолекулы к ее диаметру)  $x$  по-  
ношением:  $\phi_2^* = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right)$ . С повышением ММ полимера степень анизометрии макромолекулы возрастает, в результате чего уменьшается  $\phi_2^*$ .



**Рис. 3.** Микрофотография раствора ГПЦ-1 в этианоле после деформирования. Увеличение 60.  $c = 45.0\%$ ,  $\gamma = 12 \text{ c}^{-1}$ . Поляроиды скрещены.

На рис. 2 представлены типичные концентрационная и температурная зависимости вязкости растворов ГПЦ. Видно, что эти зависимости описываются кривыми с резкими максимумами, что типично для растворов с ЖК-переходами [4]. Согласно данным работы [7], такой вид температурной зависимости вязкости соответствует фазовому переходу изотропная жидкость–нематический жидкий кристалл. Таким образом, при охлаждении растворов ГПЦ в условиях деформирования холестерические жидкие кристаллы не образуются, т.е. в динамических условиях меняется тип жидкого кристалла с холестерического на нематический. Аналогичное явление описано для деформируемых растворов цианэтилцеллюлозы [8].

Для изученных систем обнаружено смещение пограничных кривых при деформировании в область более низких температур. Это может быть связано с разрушением надмолекулярных ЖК-образований механическим полем. На рис. 3 приведена микрофотография раствора ГПЦ-1 после деформирования. Наблюдается “полосатая



**Рис. 4.** Концентрационная зависимость  $|\Delta T|$  систем ГПЦ-1–этанол (1) и ГПЦ-3–этанол (2).

структурой”, свидетельствующая об образовании доменов в растворе [5].

Концентрационные зависимости  $|\Delta T|$  ( $\Delta T$  – разность между температурами фазового перехода в динамических и статических условиях) растворов ГПЦ в этианоле представлены на рис. 4. Видно, что эти зависимости описываются кривыми с максимумом. Первоначальное увеличение  $|\Delta T|$  с ростом концентрации полимеров обусловлено образованием флуктуационной сетки зацеплений. В данном случае вязкость растворов велика, и гидродинамическое поле существенно влияет на  $T_f$  и  $\Delta T$ . При последующем повышении концентрации увеличение частоты сетки ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы. Следовательно,  $|\Delta T|$  уменьшается. Аналогичное явление обнаружено для растворов аморфных и кристаллических полимеров [3]. С увеличением ММ полимера влияние механического поля проявляется более резко.

Авторы благодарят В.Г. Куличихина за предоставленные образцы гидроксипропилцеллюлозы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
3. Вишвиков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим

- полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
4. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галис А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870.
  5. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1997.
  6. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
  7. Gray G.W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. London; New York: Acad. Press, 1962.
  8. Волкова Л.А., Куценко Л.И., Кулакова О.М., Мельцер Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 27.

## Phase Liquid-Crystalline Transitions in Hydroxypropylcellulose–Ethanol and Hydroxypropylcellulose–Acetic Acid Systems under Deformation

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

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

**Abstract**—The phase transitions and phase state of hydroxypropylcellulose mixtures with ethanol and acetic acid under static conditions and in the shear field have been studied by the turbidity-point method and polarization microscopy with the use of a polarization-photoelectric setup and a modified plastoviscometer. The deformation of solutions leads to a decrease in the temperature of mesomorphic phase formation and to a change in the type of liquid crystals from cholesteric to nematic.

Сдано в набор 12.05.2007 г.

Подписано к печати 16.07.2007 г.

Формат бумаги 60×88<sup>1/8</sup>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 18.0

Усл. кр.-отт. 8.5 тыс.

Уч.-изд. л. 17.9

Бум. л. 9.0

Тираж 253 экз.

Зак. 460

Учредители: Российская академия наук,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерperiодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6