

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 7, с. 1141–1149

ЮБИЛЕЙ КАФЕДРЫ
УРАЛЬСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

УДК 541.64:536.7:532.77

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

© 2008 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 24.05.2007 г.
Принята в печать 28.01.2008 г.

Изучены ЖК-переходы в системах цианэтилцеллюлозы с ДМАА и ДМФА, а также гидроксипропилцеллюлозы с этианолом, ДМАА и водой в магнитном поле и в его отсутствие. С увеличением полярности молекул растворителя и уменьшением ММ полимера ЖК-фаза образуется при больших концентрациях и более низких температурах. Магнитное поле приводит к формированию доменной структуры в растворах и расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы. Растворы цианэтилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы обладают “памятью”: после прекращения действия магнитного поля ориентация макромолекул и повышенная температура фазового перехода сохраняются в течение многих часов. С увеличением ММ полимера способность макромолекул к ориентации в магнитном поле уменьшается. Обнаружен пороговый механизм влияния магнитного поля на ЖК-переходы в растворах полимеров. Критическое значение напряженности магнитного поля, вызывающего смещение пограничных кривых, согласуется с величиной H_{cr} , необходимой для фазового перехода холестерического жидкого кристалла в нематический.

Фазовые диаграммы многокомпонентных систем дают полную информацию о взаимной растворимости компонентов в широком диапазоне концентраций и температур. Одни из первых фазовых диаграмм систем полимер–растворитель опубликованы в работах В.А. Каргина, С.П. Папкова и З.А. Роговина в 1937–1939 гг. [1–4]. В 1941 г. появились работы В.А. Каргина и А.А. Тагера [5, 6], посвященные термодинамике растворов полимеров. С конца 40-х годов XX века систематические исследования термодинамических и реологических свойств и построение фазовых диаграмм растворов полимеров проводились в Уральском государственном университете им. А.М. Горько-

го в созданной А.А. Тагер лаборатории коллоидной химии, которая в 1958 г. была преобразована в кафедру высокомолекулярных соединений. За последние 50 лет на кафедре были построены фазовые диаграммы сотен полимерных систем: полимер–растворитель, полимер–полимер–растворитель, полимер–полимер и другие с аморфным и кристаллическим разделением фаз. Многие из этих результатов включены в учебные пособия, монографии и обзоры [7–17].

В 80-е годы XX века на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета были начаты исследования ЖК-переходов в растворах полиамидов и полимидов [18]. ЖК-состояние растворов и расплавов ряда производных целлюлозы было описано в работе [19]. Исследование структуры молекул целлюлозы и ее производных показало, что они име-

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

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

ют жесткую спиральную конформацию в упорядоченных областях, которая стабилизируется внутримолекулярными водородными связями. Если при растворении указанных полимеров внутримолекулярные Н-связи сохраняются, то молекулы остаются жесткоцепными и, значит, способны упорядочиваться и образовывать мезофазы. Если же при растворении внутримолекулярные Н-связи разрушаются, то цепи становятся гибкими и, как следствие, перестают образовывать упорядоченные фазы. Поэтому для реализации ЖК-состояния растворов целлюлозы и ее производных используют растворители, которые разрушают только межмолекулярные Н-связи (ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксан, хлорированные углеводороды). Фазовые диаграммы растворов производных целлюлозы приведены в работах [19, 20]. Однако данные о фазовых диаграммах таких систем в магнитном поле отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение фазовых переходов систем цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ)-ДМАА, ЦЭЦ-ДМФА, гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ)-этанол, ГПЦ-ДМАА и ГПЦ-вода при наложении магнитного поля и в его отсутствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ЦЭЦ со степенью замещения 2.6 и $M_w = 1.9 \times 10^5$, образцы ГПЦ марки "Klucel-JF" фирмы "Hercules" со степенью замещения 3.4 и с $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1), 1.4×10^5 (ГПЦ-2) и 1.15×10^6 (ГПЦ-3). Методом РСА было показано, что степень кристалличности образцов ГПЦ не превышает 15%. Степень кристалличности ЦЭЦ составляла 35%. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 в излучении $\text{Cu}K_\alpha$.

В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, этанол, ДМАА и ДМФА квалификации х.ч., а также смесь трифтторуксусной кислоты (ТФУК) с метиленхлоридом в массовом соотношении 1 : 1. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [21, 22]. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 298 (в воде), 340 (в этаноле) и 350 К (в ДМФА, ДМАА и в смешанном растворителе ТФУК-метиленхлорид).

Температуру фазового перехода T_f находили методом точек помутнения [16]. Скорость изменения температуры растворов составляла 12 град/ч. Структуру растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа "Olympus BX-51". При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку [23]. 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 поляризованный луч света от Не-Не-лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном изменением температуры или повышением концентрации раствора, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотосопротивления. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

При проведении исследований в магнитном поле использовали установку, создающую постоянное магнитное поле напряженностью до 15000 Э [23]. Между полюсами магнита помещали прозрачный раствор полимера в запаянной ампуле. Вектор напряженности магнитного поля был направлен перпендикулярно слою раствора толщиной ~5 мм в запаянной ампуле. С помощью терmostатирующей рубашки температуру раствора изменяли и фиксировали температуру начала появления опалесценции, которую связывали с возникновением ЖК-состояния.

Коэффициенты диамагнитной восприимчивости систем определяли с помощью вибрационного магнитометра [24]. Полученные величины коэффициентов диамагнитной восприимчивости χ полимеров и их растворов приведены в таблице. Значения χ полимеров по порядку величины удовлетворительно согласуются с литературными данными [25]. Энергию магнитного поля E , запасаемую единицей объема раствора, рассчитывали по уравнению [26] $E = \chi H^2$, где H – напряженность магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Растворы ГПЦ и ЦЭЦ
в органических растворителях*

На рис. 1 приведены определенные для систем ГПЦ-1-ДМАА, ГПЦ-2-ДМАА, ГПЦ-1-этанол, ГПЦ-2-этанол, ЦЭЦ-ДМАА, ЦЭЦ-ДМФА и ЦЭЦ-(метиленхлорид/ТФУК) пограничные кривые, отделяющие прозрачные изотропные растворы от опалесцирующих, анизотропных. Полученные пограничные кривые удовлетворительно согласуются с литературными данными [19]. В обычном свете концентрированные растворы ГПЦ и ЦЭЦ имеют радужную окраску, что согласуется с литературными данными и свидетельствует об образовании в них холестерических жидкокристаллических кристаллов [19]. Для образца ГПЦ с большей ММ пограничные кривые смещены в область более разбавленных растворов, что согласуется с теорией Флори [27].

Значения дипольных моментов μ молекул использованных растворителей при 293 К составляют [28] 1.69 (этанол), 1.59 (метиленхлорид), 2.28 (ТФУК), 3.81 (ДМАА) и 3.86 Д (ДМФА). Расчитанная по аддитивной схеме величина μ смеси ТФУК + метиленхлорид равна 1.94 Д. Из сопоставления величин μ и положения пограничных кривых растворов ГПЦ и ЦЭЦ следует, что с увеличением полярности растворителя возникновение ЖК-фазы происходит при более высоких концентрациях и более низких температурах, поскольку с возрастанием полярности растворитель разрушает взаимодействие между макромолекулами в большей степени. Для ДМФА и ДМАА величины μ очень близки. Поэтому положение пограничных кривых растворов ЦЭЦ в указанных растворителях практически совпадает.

Наложение магнитного поля приводит к повышению температуры образования ЖК-фазы T_f в растворах ГПЦ и ЦЭЦ, т.е. к расширению температурно-концентрационной области существования анизотропных растворов. Молекулы жидких кристаллов ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям магнитного поля [20]. Эта ориентация обусловлена не наличием постоянных магнитных моментов, а молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекул. Согласно литературным данным

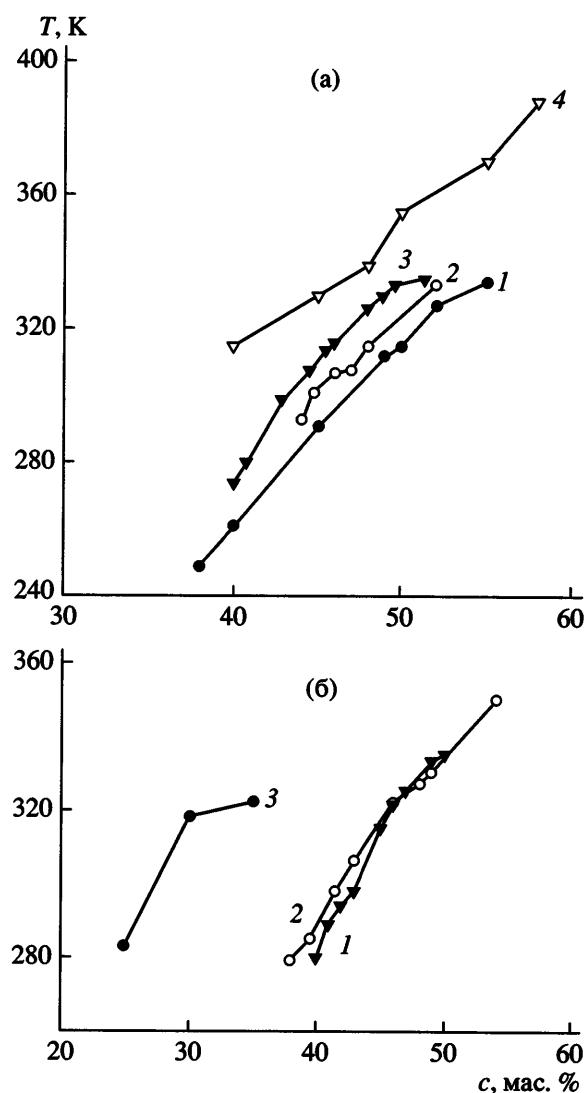


Рис. 1. Пограничные кривые различных систем:
а – ГПЦ-1-ДМАА (1), ГПЦ-1-этанол (2), ГПЦ-2-ДМАА (3), ГПЦ-2-этанол (4); б – ЦЭЦ-ДМФА (1), ЦЭЦ-ДМАА (2), ЦЭЦ-(метиленхлорид/ТФУК) (3).

[20, 29, 30], в магнитном поле наблюдается фазовый переход холестерический жидкий кристалл \rightarrow нематический жидкий кристалл. Магнитное поле, начиная с некоторого критического значения напряженности, вызывает раскручивание холестерической спирали, что приводит в итоге к образованию нематического жидкого кристалла, существующего при более высоких температурах, чем холестерический.

Методом поляризационной микроскопии обнаружена “полосатая” текстура растворов ГПЦ и ЦЭЦ после их обработки магнитным полем, сви-

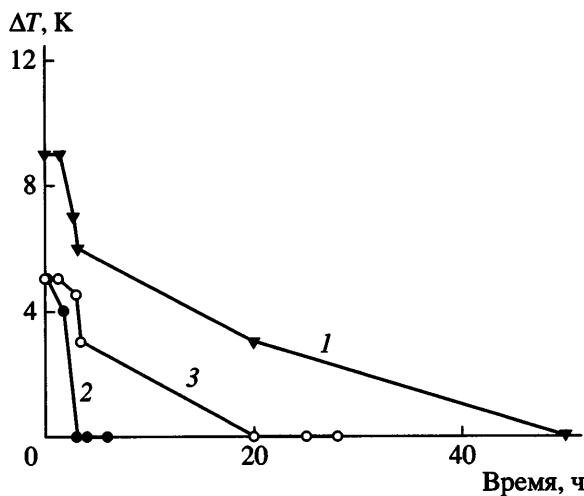


Рис. 2. Временная зависимость ΔT растворов: ГПЦ-3 в ДМАА ($c = 51.3\%$) при 370 К (1), ЦЭЦ в ДМАА ($c = 48.3\%$) при 370 (2) и 298 К (3) после воздействия на них магнитного поля с напряженностью $H = 7$ кЭ.

действующая о формировании крупных надмолекулярных образований – доменов. Аналогичное явление для других систем полимер–растворитель описано в работе [20]. Было обнаружено, что после прекращения воздействия магнитного поля в растворах повышенная T_f сохраняется в течение многих часов. Наиболее явно это видно из рис. 2, где представлены временные зависимости величин ΔT (ΔT – разность температур фазового ЖК-перехода в магнитном поле и в его отсутствие). Это указывает на сохранение в растворах структуры, наведенной магнитным полем. Таким образом, исследованные растворы представляют собой “системы с памятью” [31]. Аналогичное явление было отмечено в работе [29].

Полученные данные использовали для оценки времени релаксации τ процесса обратного перехода нематический жидккий кристалл–холестерический жидккий кристалл в растворах после прекращения воздействия магнитного поля. Расчеты проводили по обычному экспоненциальному уравнению. Рассчитанные величины τ составили 18 ч (ГПЦ-3–ДМАА); $\tau_1 = 11$ ч при 298 К и $\tau_2 = 8$ ч при 370 К (ЦЭЦ–ДМАА). Результаты измерений позволили оценить порядок величины теплоты активации ΔH процесса перехода нематический жидккий кристалл–холестерический жидккий кристалл в растворах после прекращения воздействия магнитного поля. Величина ΔH , рассчитан-

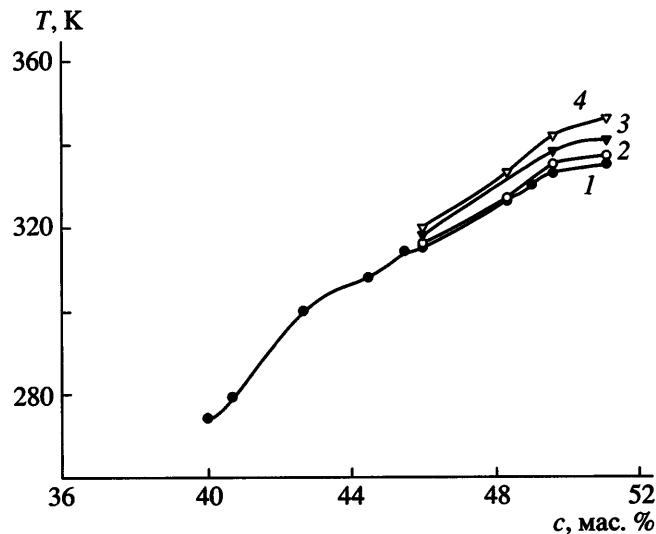


Рис. 3. Пограничные кривые системы ГПЦ-3–ДМАА. $H = 0$ (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4).

ная по уравнению $\ln(\tau_1/\tau_2) = (\Delta H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$, составила ~ 4 кДж/моль, что качественно согласуется с литературными данными относительно небольших энталпий фазовых ЖК-переходов [25, 30].

На рис. 3 и 4 приведены пограничные кривые системы ГПЦ-3 – ДМАА и ЦЭЦ–ДМАА при разной напряженности магнитного поля H . Видно, что с ростом H температурно-концентрационная область существования ЖК-растворов увеличивается. Чем выше H , тем больше смещение пограничных кривых. Аналогичное явление обнаружено для растворов ГПЦ в этаноле и ЦЭЦ в ДМФА.

Растворы ГПЦ в воде

Водные растворы ГПЦ относятся к системам с сильными электронодонорными (водородными) связями [32]. Вследствие наличия двух подвижных протонов и двух неподеленных электронных пар на атоме кислорода молекула воды может выступать и как донор, и как акцептор электронов и участвовать в образовании четырех водородных связей с энергией 20 кДж/моль. Благодаря этому формируется рыхлая структура воды с большим свободным объемом. В воде доля неспецифического взаимодействия составляет всего 7% [32]. Межмолекулярные взаимодействия ГПЦ

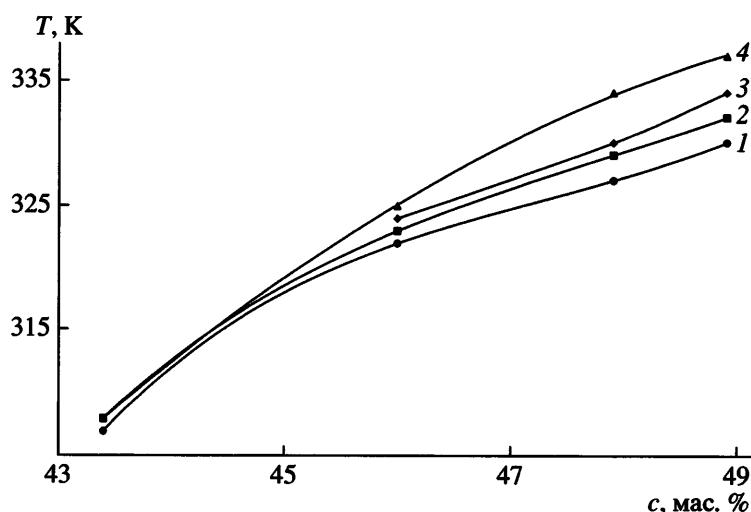


Рис. 4. Пограничные кривые системы ЦЭЦ–ДМАА. $H = 0$ (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4).

с водой могут определяться как гидрофильной гидратацией с образованием водородных связей между полимером и растворителем, так и явлением “гидрофобной гидратации” [33], заключающейся в уплотнении структуры воды вокруг неполярных метильных и метиленовых групп молекул ГПЦ при образовании растворов.

Исследование фазового равновесия системы ГПЦ–вода посвящены многочисленные публикации [33–46]. В некоторых из них даны значения НКТР системы ГПЦ–вода. На рис. 5 показана фазовая диаграмма системы ГПЦ-1–вода. В основном она согласуется с фазовыми диаграммами этой системы, приведенными в обзоре [19] и работах [33–46]. На диаграмме можно выделить четыре области: I – область изотропных прозрачных растворов, II – область анизотропных прозрачных растворов, III – область расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета, IV – область анизотропных, опалесцирующих по всему объему растворов (1 – неокрашенных, 2 – окрашенных в синий цвет, что типично для холестерического ЖК-типа [19, 47]). Согласно литературным данным [34], при концентрации ГПЦ с ~80% и более в растворах образуются кристаллосольваты.

Пограничная кривая, характеризующая фазовый переход при нагревании, имеет форму бинодали. По-видимому, в результате разрушения гидрофильной и гидрофобной гидратации ГПЦ вначале происходит аморфное расслаивание растворов с

образованием двух существующих разбавленной и концентрированной фаз (НКТР равна 298 К). Одновременно с этим в концентрированной фазе образуются анизотропные кристаллосольваты, выпадающие в осадок.

Наложение магнитного поля вызывает повышение температуры фазового перехода при нагревании, связанное, вероятно, с изменением ориентации макромолекул в растворах (рис. 6). При этом, как и растворы ГПЦ и ЦЭЦ в органических растворителях, система ГПЦ–вода обладает памятью: повышенная T_f сохраняется в течение многих часов после прекращения воздействия на раствор магнитного поля (рис. 7). Рассчитанное время релаксации процесса достижения исходной ориентации макромолекул $\tau = 260$ ч ($c = 53.5\%$) и

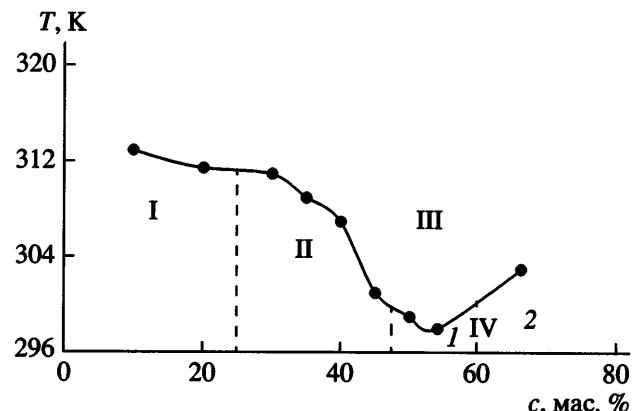


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы ГПЦ-1–вода. Пояснения в тексте.

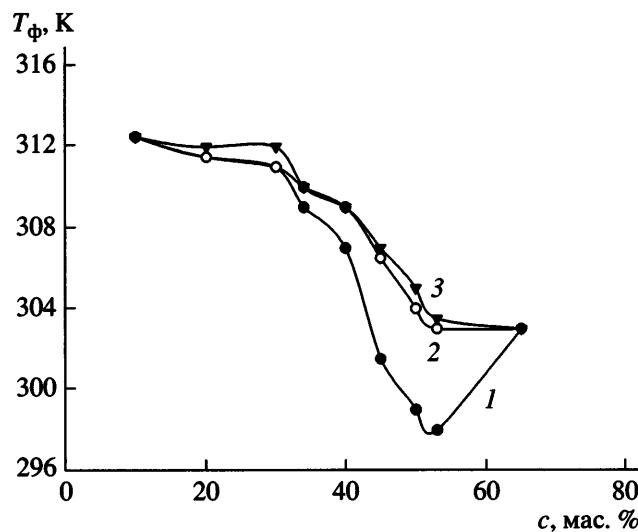


Рис. 6. Пограничные кривые системы ГПЦ-1–вода. $H = 0$ (1), 5 (2) и 9 кЭ (3).

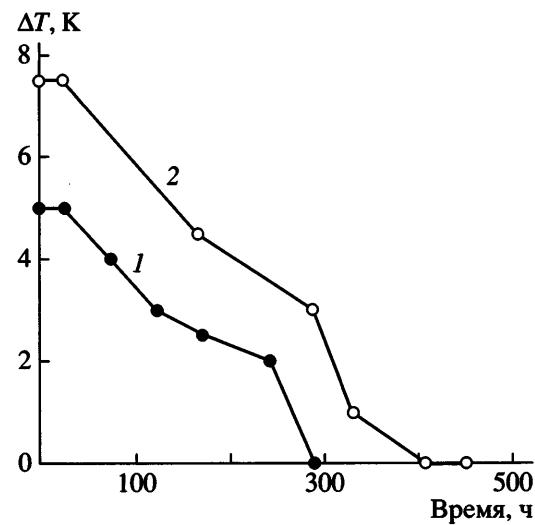


Рис. 7. Временная зависимость ΔT растворов ГПЦ-1 в воде. $c = 53.5$ (1) и 49.6% (2).

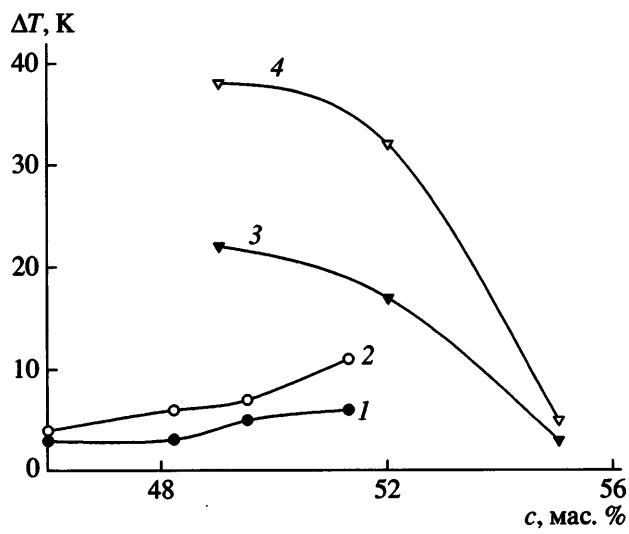


Рис. 8. Концентрационная зависимость ΔT растворов ГПЦ-3 (1, 2) и ГПЦ-1 (3, 4) в ДМАА. $H = 5$ (1, 3) и 9 кЭ (2, 4).

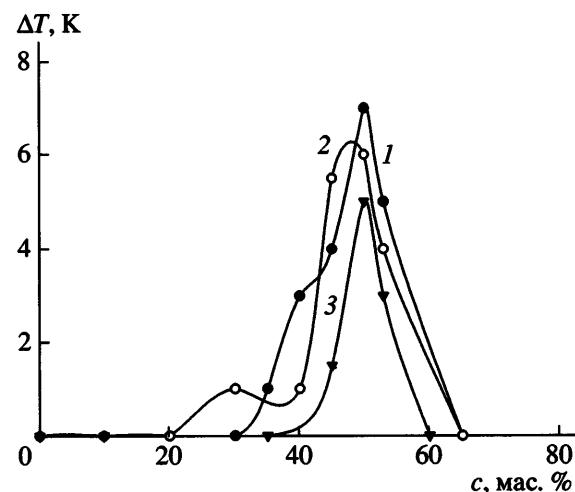


Рис. 9. Концентрационная зависимость ΔT растворов ГПЦ-1 в воде. $H = 5$ (1), 9 (2) и 13 кЭ (3).

103 ч ($c = 49.6\%$). С увеличением концентрации полимера время релаксации возрастает, что обусловлено большей вязкостью системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из данных, представленных выше, магнитное поле приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы. Это обусловлено, по-видимому, фазовым переходом холестерический жидккий кристалл \rightarrow нематический жидккий кристалл и

ориентацией макромолекул параллельно силовым линиям магнитного поля [20, 29]. При этом в растворах образуются крупные надмолекулярные образования — домены.

Влияние магнитного поля на ЖК-переходы в зависимости от концентрации полимера в растворе имеет экстремальный характер. На рис. 8 и 9 изображена концентрационная зависимость ΔT систем ГПЦ-1-ДМАА, ГПЦ-3-ДМАА и ГПЦ-1-вода при разной напряженности магнитного поля. При анализе влияния концентрации растворов

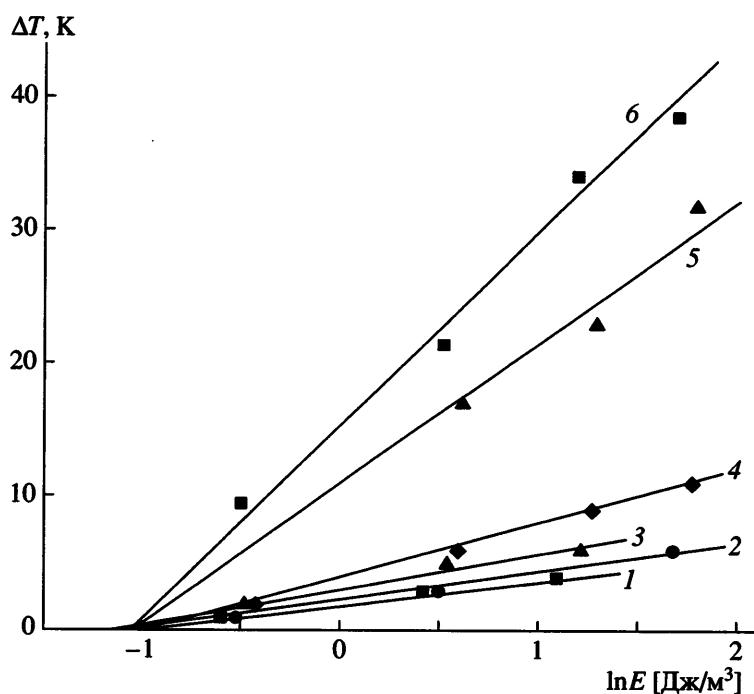


Рис. 10. Зависимость ΔT от $\ln E$ растворов ГПЦ-3 (1–4) и ГПЦ-1 (5, 6) в ДМАА. $c = 46.1$ (1), 48.3 (2), 49.6 (3), 51.3 (4), 52.0 (5) и 49.0% (6).

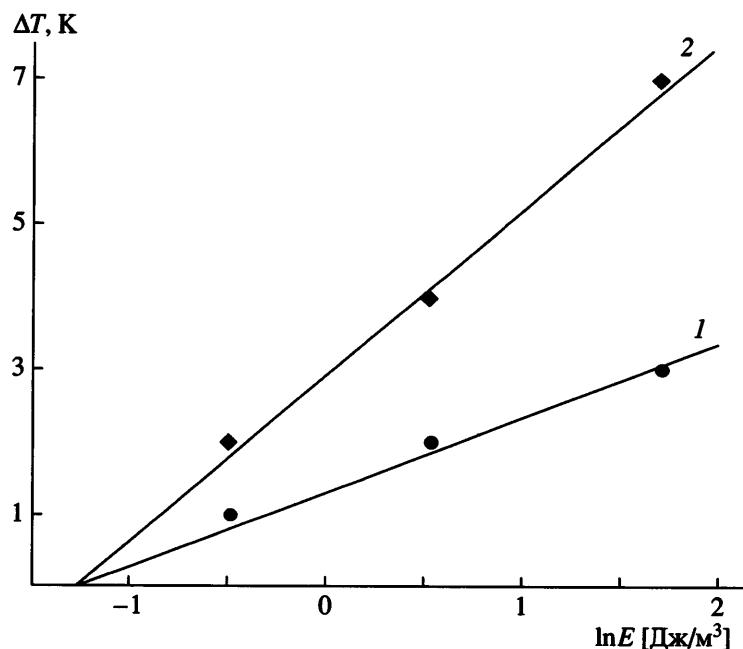


Рис. 11. Зависимость ΔT от $\ln E$ растворов ЦЭЦ в ДМАА. $c = 46.0$ (1) и 48.8% (2).

ГПЦ на вызванное магнитным полем изменение температуры фазового перехода следует учитывать два фактора. Во-первых, повышение концентрации приводит к увеличению числа макромолекул, способных к ориентации в магнитном

поле, что должно вызывать увеличение T_f . Во-вторых, рост концентрации полимера в растворе способствует образованию более плотной флуктуационной сетки зацеплений, что препятствует протеканию ориентационных процессов и ослаб-

ляет влияние магнитного поля. В целом зависимость ΔT от концентрации описывается, по-видимому, кривой с максимумом. Следует отметить, что для растворов образца ГПЦ-1 меньшей ММ величина ΔT существенно выше (рис. 8). Это свидетельствует о большей ориентации в магнитном поле молекул меньших размеров, что согласуется с литературными данными [48].

На рис. 10 и 11 представлены зависимости ΔT от $\ln E$ для систем ГПЦ-1-ДМАА, ГПЦ-3-ДМАА и ЦЭЦ-ДМАА. Видно, что они описываются прямыми линиями. С увеличением энергии магнитного поля, запасаемой растворами, величина ΔT возрастает. При этом влияние поля на фазовые переходы имеет пороговый характер: изменение T_ϕ начинается с некоторой критической напряженности поля H_{cr} . Эта величина составляет 2.3 кЭ для системы ГПЦ-ДМАА и 2.0 кЭ для системы ЦЭЦ-ДМАА. По порядку величины указанные значения согласуются с величиной H_{cr} , необходимой для реализации фазового перехода холестерический жидккий кристалл-нематический жидккий кристалл [20, 30]. При этом $\Delta T = K \ln(E/E_0)$ или $T_\phi(H > H_{cr}) = T_\phi(H = 0) + K \ln(E/E_0)$. Коэффициент K зависит от ММ полимера и от его концентрации в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (проект PG07-005-02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П., Каргин В.А., Роговин З.А. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 1–2. С. 156.
2. Папков С.П., Каргин В.А., Роговин З.А. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 6. С. 607.
3. Роговин З.А., Папков С.П., Каргин В.А. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 6. С. 793.
4. Каргин В.А., Папков С.П., Роговин З.А. // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. № 1–2. С. 206.
5. Тагер А.А., Каргин В.А. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 9. С. 1029.
6. Тагер А.А., Каргин В.А. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 9. С. 1036.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
8. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
9. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
10. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
11. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
13. Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.
14. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1051.
15. Русинова Е.В., Вшивков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1602.
16. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
17. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
18. Андреева В.М., Коневец В.И., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 538.
19. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
20. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
21. Вайсбергер М., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
22. Иоффе Б.Б. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
23. 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.
24. Чечерников В.И. Магнитные измерения. М.: МГУ, 1969.
25. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
26. Савельев И.В. Курс общей физики. М.: Наука, 1988. Т. 2.

27. Flory P.J. Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
28. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.
29. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкова. М.: Химия, 1980.
30. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
31. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 1347.
32. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
33. Fortin S., Charlet G. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2286.
34. Fischer H., Murray M., Keller A., Odell J.A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4623.
35. Kagemoto A., Tada K., Baba Y., Fujishiro R. // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1970. V. 13. P. 43.
36. Nystrom B., Bergman R. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 431.
37. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
38. Nishio Y., Chiba R., Miyashita Y., Oshima K., Miyajima T., Kimura N., Suzuki H. // Polym. J. 2002. V. 34. № 3. P. 149.
39. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 34. № 4. P. 97.
40. Ryotarou C., Yoshiyuki N. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1706.
41. Guido S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4530.
42. Furusawa K., Tagawa T. // Colloid Polym. Sci. 1985. V. 263. № 5. P. 353.
43. Suto S., Nishibori W., Kudo K., Karasawa M. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 3. P. 737.
44. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1979. V. 20. № 1. P. 102.
45. Lu X., Hu Z., Schwartz J. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 9164.
46. Bergman R., Sundelof Z.O. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. P. 881.
47. Капустин А.П. Экспериментальные методы исследования жидкых кристаллов. М.: Наука, 1978.
48. Кольцов А.И., Капралов В.М., Ром X., Хачатуров А.С., Шабельс Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1765.

Effect of Magnetic Field on Phase Transitions in Solutions of Cellulose Derivatives

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

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

Abstract—LC transitions occurring in mixtures of cyanoethyl cellulose with DMAA or DMF and hydroxypropyl cellulose with ethanol, DMAA, or water in the presence and absence of magnetic field have been studied. With an increase in the polarity of solvent molecules and a decrease in the molecular mass of the polymer, the LC phase develops at higher concentrations and lower temperatures. Under application of magnetic field, the domain structure is formed in solutions and the temperature-concentration region of the LC phase widens. Cyanoethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose solutions are found to possess memory: after the magnetic field is switched off, the orientation of macromolecules and the increased temperature of phase transitions are preserved for many hours. As the molecular mass of the polymer is increased, the ability of macromolecules to orient themselves in the magnetic field declines. The threshold mechanism governing the effect of magnetic field on LC transitions in polymer solutions has been discovered. The critical value of magnetic intensity that brings about a shift in boundary curves is consistent with the value of H_{cr} necessary for the cholesteric liquid crystal-nematic liquid crystal phase transition.