

производных целлюлозы, обнаруженных с помощью ИК – спектроскопических измерений.

При изучении кинетики сорбции и расчете коэффициентов диффузии паров сорбата D в полимеры и смеси обнаружено, что зависимость D от состава в ЦЭГЭЦ, ЦЭГПЦ и смесях экстремальна. Величина D сначала возрастает с увеличением содержания растворителя в системе, что может быть связано с увеличением гибкости полимерных цепей, а при дальнейшем увеличении количества растворителя – уменьшается, что, по-видимому, обусловлено возникающим упорядочением системы. Величины D для смесей свидетельствуют об их уплотнении по сравнению с индивидуальными полимерами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ (код проекта АВЦП 2.1.1/1535 «Развитие научного потенциала высшей школы») и Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно – педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг (проект № НК-43П(4)).

ФАЗОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ И В ЕГО ОТСУТСТВИИ

Галяс А.Г., Вишневков С.А.

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Фазовые диаграммы систем дают полную информацию о взаимной растворимости компонентов в широком диапазоне концентраций и температур. В этом заключается их непреходящее как практическое, так и теоретическое значение. В 1980-ые годы на кафедре высокомолекулярных соединений были начаты исследования фазовых жидкокристаллических переходов в растворах полимеров. Жидкие кристаллы играют огромную роль в науке и технике. Высокая способность этих соединений к самоорганизации представляет значительный интерес для создания новых материалов. Молекулы эфиров целлюлозы имеют жесткую спиральную конформацию и способны упорядочиваться, образуя в концентрированных растворах жидкие кристаллы холестерического типа. Дополнительная ориентация таких макромолекул, вызванная магнитным полем, должна приводить к расширению температурно - концентрационной области существования ЖК-фаз и к изменению фазовых диаграмм. Однако данные о фазовых диаграммах этих систем в магнитном поле отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение фазовых перехо-

дов и структуры растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле и в его отсутствие.

Исследовали цианэтилцеллюлозу (ЦЭЦ) со степенью замещения 2.6 и $M_w=1.9 \times 10^5$, образцы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) марки "Klucel" 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). В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, этанол, ДМАА и ДМФА квалификации х.ч., а также смесь ТФУК с метиленхлоридом в массовом соотношении 1: 1. О чистоте растворителей судили по показателям преломления. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при температурах: 298 К (в воде), 340 К (в этаноле) и 350 (в ДМФА, ДМАА и в смешанном растворителе ТФУК / метиленхлорид).

Температуры фазового перехода определяли методом точек помутнения. Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационного микроскопа "Olympus BX 51". При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно - фотоэлектрическую установку Исследования в магнитном поле проводили с использованием установки, создающей постоянное магнитное поле напряженностью до 15000 Э Коэффициенты диамагнитной восприимчивости χ систем определяли с помощью вибрационного магнитометра Энергию магнитного поля E , запасаемую единицей объема раствора, рассчитывали по уравнению $E = \chi H^2$, где H – напряженность магнитного поля.

Построены фазовые диаграммы систем ЦЭЦ – ДМАА, ЦЭЦ – ДМФА, ГПЦ – этанол, ГПЦ – ДМАА и ГПЦ – вода в магнитном поле и в его отсутствие. С увеличением полярности молекул растворителя и уменьшением молекулярной массы полимера ЖК - фаза образуется при больших концентрациях и более низких температурах. Магнитное поле приводит к образованию доменной структуры в растворах и расширению температурно - концентрационной области существования ЖК – фазы. Растворы ЦЭЦ и ГПЦ являются «системами с памятью»: после прекращения воздействия на них магнитного поля ориентация макромолекул и повышенная температура фазового перехода сохраняется в течение многих часов. С увеличением молекулярной массы 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 $H_{\text{крит}}$, необходимой для фазового перехода холестерического жидкого кристалла в нематический.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ (код проекта АВЦП 2.1.1/1535 «Развитие научного потенциала высшей школы») и Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно – педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг (проект № НК-43П(4)).

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Горобец А.Ю., Галяс А.Г., Вишков С.А.
Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Жидкие кристаллы широко используются в технике благодаря уникальной способности ориентироваться при малых воздействиях механических или электромагнитных полей. Именно это дало возможность технологам разработать метод получения высокомолекулярных полимерных волокон, сочетающих высокую разрывную прочность, термостойкость и легкость. Большой интерес представляют поиски условий реализации ЖК-состояния для растворов производных целлюлозы, поскольку запасы сырья для воспроизводства целлюлозы практически неограниченны.

Настоящая работа направлена на изучение фазовых переходов и реологических свойств водных растворов гидроксипропилцеллюлозы (ГЭЦ) в магнитном поле и в его отсутствие.

Использовали ГЭЦ марки «Tylose H G4» с молекулярной массой 4.6×10^5 и степенью замещения 2. Растворы ГЭЦ готовили при комнатной температуре в течение 30 суток. Фазовое состояние и фазовые переходы в растворах изучали методами точек помутнения, поляризационной микроскопии и с помощью поляризационной фотоэлектрической установки. Реологические свойства растворов изучали с помощью капиллярного вискозиметра и реометра «RHEOTEST». Измерения проводили как в магнитном поле с напряженностью 3.7 кЭ, так и вне поля.

Построена фазовая диаграмма системы ГЭЦ – вода, определены концентрационно – температурные области существования изотропных и анизотропных растворов. Обнаружен эффект увеличения вязкости растворов ГЭЦ в магнитном поле. При этом растворы ГЭЦ являются «системами с памятью»: повышенная вязкость сохраняется в течение многих часов после прекращения воздействия поля. Проанализировано влияние концентрации полимера и времени воздействия поля на обнаруженный эффект.