

УДК 541.64:536.6:532.132:547.458.82

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ЭТАНОЛ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ И В ЕГО ОТСУТСТВИИ

С.А. Вшивков, Т.С. Солиман

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Методами точек помутнения, поляризационной микроскопии и с помощью поляризационной фотоэлектрической установки изучены фазовые переходы и реологические свойства системы гидроксипропилцеллюлоза – этанол. Показано, что наложение магнитного поля приводит к росту вязкости, при этом концентрационная зависимость влияния магнитного поля на вязкость описывается кривой с максимумом.

***Ключевые слова:** реология, фазовые жидкокристаллические переходы, жидкие кристаллы, гидроксипропилцеллюлоза, магнитное поле.*

Жидкие кристаллы играют огромную роль в науке и технике [1 – 6]. Высокая способность этих соединений к самоорганизации представляет значительный интерес для создания новых материалов. Первым на способность полимеров к образованию мезофаз указал В.А. Каргин, который в 1941 г. писал, что «...взаимодействие между большими молекулами будет достаточно велики даже при весьма слабом взаимодействии отдельных звеньев. Следствием этого ... может явиться ориентировка таких больших молекул в некотором общем направлении...» (цитируется по работе [5]). ЖК–состояние в растворах и расплавах ряда производных целлюлозы было обнаружено и изучено в 1970 – 1980-е годы [1]. Молекулы целлюлозы и её производных имеют жёсткую спиральную конформацию и, следовательно, способны упорядочиваться и образовывать в концентрированных растворах ЖК холестерического типа [1].

В последние годы на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводятся исследования [7 – 10] реологических свойств растворов жесткоцепных полимеров, а именно эфиров целлюлозы. Авторами [7 – 10] было показано, что наложение магнитного поля приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фаз и дополнительной самоорганизации макромолекул [9 – 14]. При этом сведения о влиянии магнитного поля на вязкость растворов полимеров малочисленны. В этой связи цель настоящей работы – изучение реологического поведе-

ния системы гидроксипропилцеллюлозы – этанол в магнитном поле и в его отсутствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) фирмы «Aldrich» с молекулярной массой $M_w=1 \times 10^5$ и степенью замещения $\alpha=3.2$. В качестве растворителя использовали этанол, о чистоте которого судили по показателю преломления. Растворы ГПЦ готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при температуре 333 К. Фазовое состояние и фазовые переходы растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа «OLYMPUS BX-51», методом точек помутнения и с помощью поляризационной фотоэлектрической установки [15]. Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1, рабочий узел которого был изготовлен из маломагнитного вещества – латуни. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали два магнита: 1 – создающий магнитное поле с напряженностью $3.7 \perp$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2 – создающий магнитное поле с напряженностью $3.6 \parallel$ кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора. Рабочий узел с раствором при 298 К помещали в магнитном поле, выдерживали 40 минут и определяли вязкость в магнитном поле при увеличении скорости сдвига.

Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя [16]. При работе генератора возникает тормозящий момент, который называется электромагнитным моментом. В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемое значение получается больше истинного на величину, связанную с электромагнитным моментом. Для учета электромагнитного момента была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Истинное значение напряжения сдвига для растворов получали как разницу между измеренной величиной и корректировочной для одной и той же скорости сдвига. При ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора магнитный поток через вертикальное сечение ротора равен нулю. Электромагнитный момент также равен нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования фазовых переходов системы ГПЦ – этанол приведены на рис. 1.

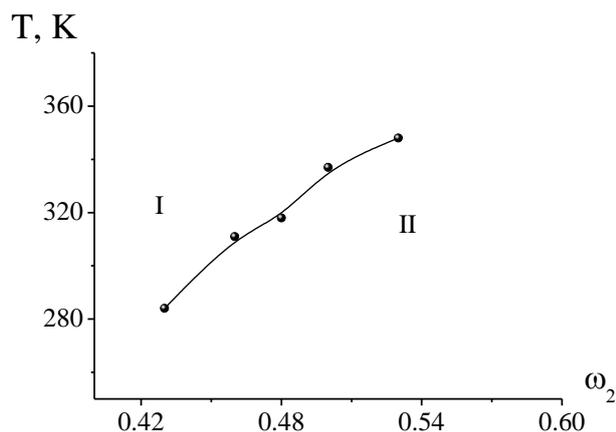


Рис. 1. Пограничная кривая системы ГПЦ – этанол: I область прозрачных изотропных растворов; II – область опалесцирующих анизотропных растворов

Из рис. 1 следует, что при 298 К анизотропное состояние возникает в системе ГПЦ – этанол при массовой доле полимера $\omega_2 > 0.46$. Эти результаты подтверждены исследованиями растворов с помощью поляризационного микроскопа и фотоэлектрической установки.

Типичные кривые зависимости вязкости растворов от скорости сдвига в магнитном поле и в его отсутствие приведены на рис. 2.

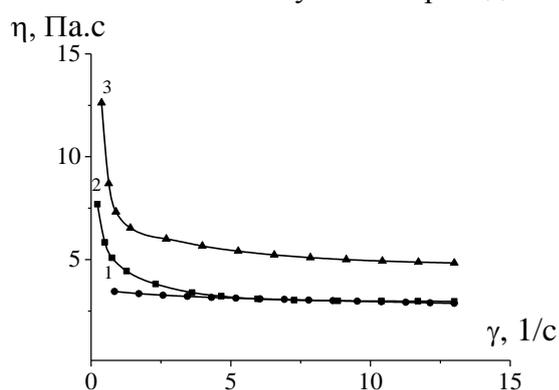


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига раствора ГПЦ в этаноле. $\omega_2 = 0.15$, $H=0$ (1), $H_{||}=3.6$ (2) и $H_{\perp}=3.7$ кЭ (3). $T=298$ К

Из полученных данных следует, что изученные растворы являются неньютоновскими жидкостями. Это проявляется в уменьшении вязкости при увеличении напряжения сдвига, что согласуется с литературными данными для других ЖК-систем [8 – 10; 17 – 22] и свидетельствует о разрушении исходной структуры растворов полимеров и ориентации макромолекул по направлению течения в процессе деформации.

При наложении магнитного поля вязкость растворов увеличивается. Согласно Миллеру с сотр. [23], макромолекулы ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям. Такая ориентация обусловлена молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекул. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц, в особенности вблизи фазового ЖК перехода [9 –11; 14], и увеличению вязкости.

Полученные результаты были использованы для построения концентрационной зависимости вязкости (рис. 3). При этом были выбраны значения вязкости при малой скорости сдвига 2.5 c^{-1} , так как в работах [8 – 10; 17 – 22] было показано, что концентрационная зависимость вязкости, определенной именно при малых скоростях сдвига, является характерной для анизотропных растворов.

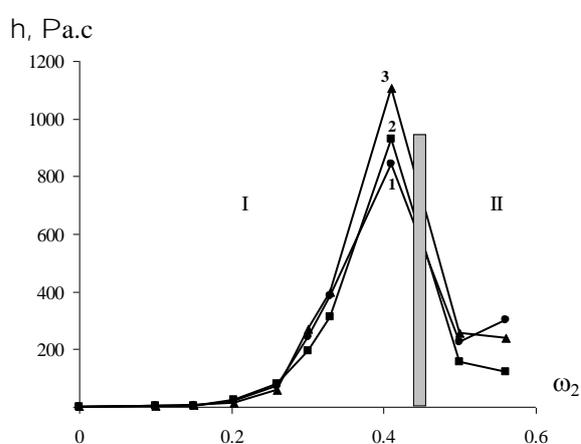


Рис. 3. Концентрационные зависимости вязкости системы ГПЦ – этанол. $H=0$ (1), $H_{\parallel}=3.6 \text{ кЭ}$ (2) и $H_{\perp}=3.7 \text{ кЭ}$ (3). I – изотропная область; II – анизотропная область. Заштрихована область перехода изотропных растворов в анизотропные

Видно, что эти зависимости описываются кривыми с максимумом. С ростом концентрации ГПЦ увеличивается межцепное взаимодействие, что приводит к увеличению размеров супрамолекулярных частиц и росту вязкости. Однако в анизотропной области вязкость уменьшается, что согласуется с литературными данными для других систем с ЖК-переходами [9 – 10; 17 – 22; 24 – 27] и обусловлено более легкой ориентацией макромолекул и супрамолекулярных частиц по направлению течения.

При анализе обнаруженных закономерностей следует учитывать следующие факторы:

1. Магнитное поле приводит к дополнительной самоорганизации макромолекул, что должно проявляться в повышении вязкости.

2. Процессы, протекающие при течении растворов в магнитном поле, можно представить с помощью следующих схем (рис. 4а, б):

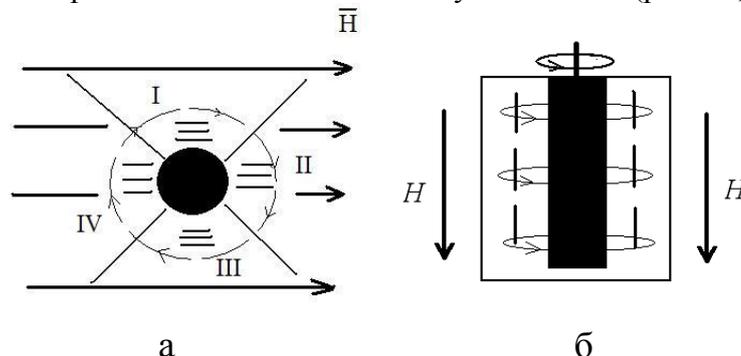


Рис. 4. Схема течения раствора в магнитном поле с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора (вид сверху) (а) и параллельно оси вращения ротора (вид сбоку) (б)

В случае направления силовых линий перпендикулярно оси вращения ротора ориентация макромолекул в квадрантах I и III совпадает с направлением течения, и вязкость может уменьшаться. В квадрантах II и IV ориентация макромолекул перпендикулярна направлению течения, и вязкость должна увеличиваться. По-видимому, в этом случае вязкость может как уменьшаться, так и увеличиваться. При направлении силовых линий параллельно оси вращения ротора (рис. 4 б) макромолекулы ориентируются длинными осями вдоль оси вращения ротора, т.е. перпендикулярно направлению течения, в результате чего может происходить увеличение вязкости.

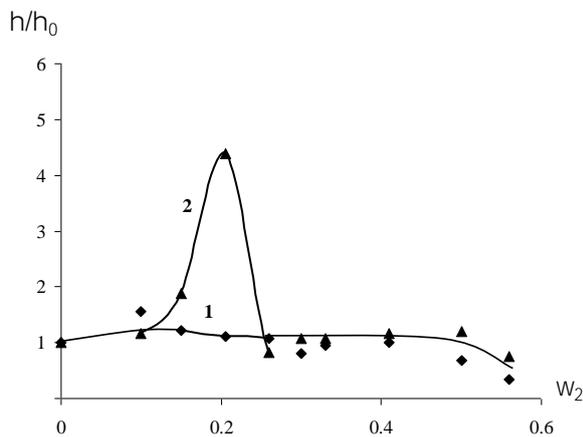


Рис. 5. Концентрационные зависимости η/η_0 системы ГПЦ – этанол. $H_{||}=3.6$ (1) и $H_{||}=3.7$ кЭ (2). $\gamma=2.5$ с⁻¹, $T=298$ К

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости относительной вязкости η/η_0 системы ГПЦ – этанол (η и η_0 – вязкость раствора в магнитном поле и в его отсутствие соответственно). Видно, что концентрационные зависимости этой величины описываются кривой с максимумом. В разбавленных растворах с ростом концентрации полимера увеличивается число макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, и воздействие поля на свойства системы растет: вязкость растет. Однако при больших концентрациях увеличивается плотность флуктуационной сетки зацеплений, что препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние магнитного поля на свойства растворов: вязкость падает.

Список литературы

1. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9–27.
2. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. / под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкова. М.: Химия 1980. 280 с.
3. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия. 1977. 240 с.
4. Капустин А.П. Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов. М.: Наука 1978.
5. Платэ Н.А. Жидкокристаллические полимеры. М. : Химия, 1988. 415 с.
6. Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46, № 3. с. 527–558.
7. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, № 2. С. 237–244.
8. Вшивков С.А. Русинова Е.В. // Журнал прикладной химии 2011 Т. 84, № 10. С. 1739–1744.
9. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. Санкт - Петербург: Лань. 2013. «www.e.lanbook.com».
10. Вшивков С.А., Бызов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55, № 2. С. 170–175.
11. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, № 7. С. 1141–1149.
12. Вшивков С.А., Галяс А.Г., Куценко Л.И., Тюкова И.С., Терзиян Т.В., Шепетун А.В // Высокомолек. соед., А, 2011. Т. 53, № 1. С. 3–8.
13. Вшивков С.А., Галяс А.Г. // Высокомолек. соед. А., 2011. Т. 53, № 11. С. 1892–1899.
14. Вшивков С.А., Зубарев А.Ю., Сафронов А.П. Самоорганизация, фазовые переходы и свойства анизотропных сред в магнитном и механическом полях. Екатеринбург: АМБ 2011.
15. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К. // Высокомолек. соед., А. 2006. Т. 48, № 10. С. 1870–1875.
16. Китаев Е.В. Гревцев Н.Ф. Курс общей электротехники. М.: Советская наука 1945. 614с.
17. Yang J.T. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80, № 1783. P. 1783–1788.

18. Yang J.T. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81, № 15 P. 3902–3907.
19. J. Hermans Jr. // J. Colloid Sci. 1962. V. 17 P. 638–648.
20. Куличихин В.Г., Платонов В.А., Коган Е.Г., Милькова Л.П. и др. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 10. С. 2224–2231.
21. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. Санкт-Петербург: Профессия 2007.
22. Papkov S.P., Kulichikhin V.G., Kalmykova V.D., Malkin A.Ya. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12 P. 1753–1770.
23. Miller W.G., Wu C.C., Wee E.L., Santee G.L., Rai J.H., Goebel K.D. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38, № 1. P. 37–58.
24. Wissbrun K.F. // J. Rheol. 1981. V. 25 P. 619–662.
25. Onogi S., Asada T. // Rheology 1980. V. I P. 127–147.
26. Aharoni S.M. // J. of Poly. Sci.: Poly. Phys. Ed. 1980 V. 18 P. 1439–1453.
27. Aharoni S.M. // Polymer. 1980. V. 21 P. 1413–1422.

Rheological properties of hydroxypropylcellulose – ethanol in the magnetic field and in its absence

S.A. Vshivkov, T.S. Soliman

Ural Federal University, Yekaterinburg
Polymer chair, Institute of natural science

The phase transitions and rheological properties of hydroxypropyl cellulose – ethanol system have been studied using the methods of cloud point, polarization microscopy, and rheological method. It was shown that the application of a magnetic field leads to an increase in viscosity, and the concentration dependence of the magnetic field effect on the viscosity is described by a curve with a maximum.

Keywords: *rheology, liquid crystal phase transition, hydroxypropylcellulose, magnetic field.*

Об авторах:

ВШИВКОВ Сергей Анатольевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Института естественных наук Уральского федерального университета, e-mail: Sergey.Vshivkov@urfu.ru

СОЛИМАН Тарек Салех Аттия – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений Института естественных наук Уральского федерального университета, e-mail: tarek.attia@fsc.bu.edu.eg