

УДК: 541.64:536.7:532.72

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВА ПОЛИЭТИЛЕНА

С.А. Вшивков, И.В. Жернов

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург
Кафедра высокомолекулярных соединений

Впервые для системы гибкоцепной полимер – растворитель обнаружено влияние магнитного поля на фазовые диаграммы. Изучены фазовые переходы систем с кристаллическим разделением фаз (ПЭ – *o*-ксилол, ПЭ – *n*-гексан, ПЭ – хлороформ, ПЭ – *o*-дихлорбензол). Магнитное поле повышает температуру кристаллизации ПЭ из растворов и расплава. Построены концентрационные зависимости ориентационной энтропии.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, магнитное поле, растворы полимеров, кристаллизация

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [1 – 15]. Если такая анизотропная макромолекула помещена в магнитное поле, то на неё действует сила, вызывающая ее вращение. Причина магнитной анизотропии молекулы – магнитная анизотропия химических связей. В полимерных системах количество контактов между макромолекулами велико, поэтому ориентация полимерных цепей протекает кооперативно. Влияние поля заключается в повороте (ориентации) доменов макромолекул в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости для данного полимера. Под доменами подразумевают анизотропные ассоциаты макромолекул либо участки мезофазы. Взаимодействие внешнего магнитного поля с доменом, обладающим магнитным моментом, увеличивает энергию системы на величину $E_{\text{магн}}$. Ориентация наблюдается, когда $E_{\text{магн}}$ превысит величину тепловой энергии. При этом необходимо соблюдение следующих условий: 1) частица должна быть анизодиаметричной; 2) объем частицы должен быть больше соответствующей критической величины $V_{\text{крит}}$; 3) среда должна быть маловязкой. С 2006 г. на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета (ныне УрФУ) проводятся систематические исследования влияния магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства жидкокристаллических растворов эфиров целлюлозы. Обнаружено [16 – 28], что наложение магнитного поля приводит к смене типа жидких кристаллов с

холестерического на нематический, образованию доменов в растворах и к значительному (на десятки градусов) повышению температуры образования ЖК фаз. С увеличением молекулярной массы полимера способность его макромолекул к ориентации в магнитном поле уменьшается. Растворы эфиров целлюлозы являются «системами с памятью»: после прекращения воздействия поля ориентация макромолекул и повышенная температура фазового перехода сохраняются в течение многих часов. Магнитное поле приводит и к увеличению в несколько раз размеров ассоциатов жёсткоцепных макромолекул и вязкости растворов. Однако данные о фазовых диаграммах растворов гибкоцепных полимеров в магнитном поле отсутствуют. В связи с этим целью данной работы явилось изучение фазовых переходов систем гибкоцепной полимер – растворитель в магнитном поле и в его отсутствие.

Экспериментальная часть

Исследовали кристаллический полимер: ПЭ ($M_w = 3.5 \cdot 10^4$). В качестве растворителей использовали: *o*-ксилол, *n*-гексан, хлороформ, *o*-дихлорбензол. О чистоте растворителей судили по показателям преломления, которые определяли с помощью рефрактометра Аббе NAR-2T. Растворы готовили в стеклянных запаянных ампулах при 403 К в течение нескольких суток. Существенным фактором, влияющим на степень кристалличности полимеров, является отжиг – явление дополнительной кристаллизации при прогревании полимера. Было обнаружено увеличение степени кристалличности ПЭ образца после тепловой обработки. Поэтому для исключения влияния отжига для каждой системы готовили две серии растворов. Одну серию использовали для определения температур фазовых переходов в магнитном поле, другую – в отсутствие магнитного поля. Для построения пограничных кривых использовали метод точек помутнения, заключающийся в определении температуры начального помутнения растворов, которую принимают за температуру фазового разделения (T_ϕ) [16]. Магнитное поле создавали с помощью постоянного магнита с напряженностью поля 7 кЭ. В термостатирующую рубашку, закрепленную между полюсами магнита, помещали запаянную ампулу с раствором полимера, нагретую до температуры, выше соответствующей T_ϕ на 20 К. Вектор напряженности магнитного поля направлен перпендикулярно слою раствора в ампуле. Растворы охлаждали со скоростью 0.5 К/мин. За T_ϕ принимали температуру появления устойчивого помутнения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены пограничные кривые (зависимости температуры кристаллизации полимера из растворов от массовой доли полимера ω_2) для систем ПЭ – растворитель. Растворители по-разному снижают температуру кристаллизации $T_{кр}$ ПЭ, что свидетельствует об их разном термодинамическом взаимодействии с полимером.

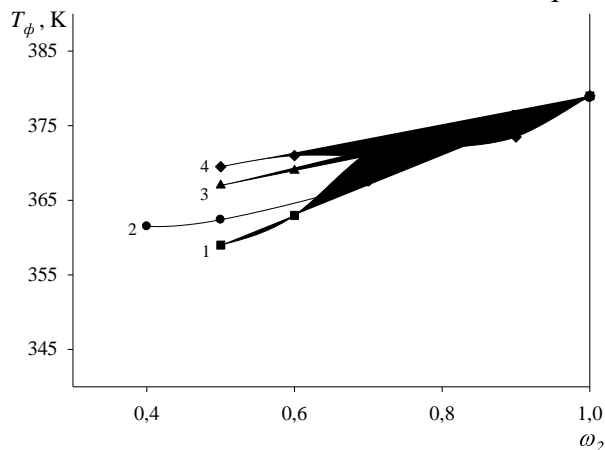


Рис. 1. Пограничные кривые систем: ПЭ – *n*-гексан (1), ПЭ – *o*-ксилол (2) и ПЭ – хлороформ (3). ПЭ – *o*-дихлорбензол. $H = 0$

Для расчёта параметра взаимодействия χ_1 использовали уравнение 1, основанное на теории Флори–Хаггинса [29]:

$$1/T_{кр} - 1/T_{кр}^0 = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \left[(1 - \varphi_2) - \chi_1 (1 - \varphi_2)^2 \right], \quad (1)$$

где V_2 и V_1 – мольные объёмы звеньев полимера и растворителя, соответственно, ΔH_2 – энтальпия плавления полимера, рассчитанная на моль звеньев, R – газовая постоянная, χ_1 – параметр Флори–Хаггинса, $T_{кр}$ и $T_{кр}^0$ – температуры кристаллизации полимера из раствора и расплава соответственно.

В расчетах использовали следующие значения величин [29]: для системы ПЭ – *o*-ксилол: $V_1 = 123.1 \times 10^{-6}$ м³/моль, $\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} = 5.14 \times 10^{-4}$ К⁻¹; для системы ПЭ – хлороформ: $V_1 = 80.62 \times 10^{-6}$ м³/моль, $\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} = 7.845 \times 10^{-4}$ К⁻¹; для системы ПЭ – *n*-гексан: $V_1 = 128.7 \times 10^{-6}$ м³/моль, $\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} = 4.914 \times 10^{-4}$ К⁻¹; для системы ПЭ – *o*-дихлорбензол: $V_1 = 113.1 \times 10^{-6}$

$\text{м}^3/\text{моль}$, $\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} = 5.59 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, для всех трех систем $\Delta H_2 = 4000 \text{ Дж/моль}$, $V_2 = 30.43 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты расчета χ_1 для систем ПЭ – растворитель

ω_2	0.40	0.50	0.60	0.70
ПЭ – о-ксилол, Н=0 кЭ	0.983	1.07	1.12	1.58
ПЭ – о-ксилол, Н=7 кЭ	1.023	1.28	1.69	2.21
ПЭ – н-гексан, Н=0 кЭ	–	0.835	1.05	1.90
ПЭ – н-гексан, Н=7 кЭ	–	0.929	1.19	2.71
ПЭ – хлороформ,	–	1.87	2.36	3.13
ПЭ – о-дихлорбензол	–	1.67	2.13	2.43

Из табл. 1 следует, что наилучшее сродство к ПЭ проявляют н-гексан и о-ксилол, наихудшее – хлороформ и о-дихлорбензол (наибольшие величины χ_1). ПЭ является неполярным полимером, поэтому он лучше растворяется в малополярных растворителях с малым дипольным моментом и диэлектрической проницаемостью (см. табл. 2). Полярные растворители хуже взаимодействуют с ПЭ.

Таблица 2
Величины дипольного момента и диэлектрической проницаемости растворителей [30]

Растворитель	Дипольный момент μ , D	Диэлектрическая проницаемость, ϵ
н-гексан	0	1.89
о-ксилол	0.62	2.56
о-дихлорбензол	2.16	9.93
хлороформ	1.87	4.7

На рис. 2 а, б сопоставлены пограничные кривые систем ПЭ – растворитель, определённые в магнитном поле и вне поля. Видно, что магнитное поле приводит к повышению температуры кристаллизации $T_{кр}$ ПЭ из растворов и расплава, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия с растворителями. Смещение в поле пограничных кривых систем ПЭ – о-ксилол и ПЭ – н-гексан (рис. 2 а, 2 б) в область более высоких температур обусловлено диамагнитными свойствами макромолекул, которые способны ориентироваться относительно силовых линий магнитного поля. При этом уменьшается число степеней свободы макромолекул и их сегментов, что эквивалентно увеличению жесткости цепи. Следовательно, ассоциаты макромолекул в магнитном

поле становятся более устойчивыми, что приводит к повышению температуры кристаллизации. Для систем ПЭ – *o*-ксилол и ПЭ – *n*-гексан величина ΔT (ΔT – разность температур кристаллизации ПЭ из растворов и расплава в магнитном поле и в его отсутствие) увеличивается с концентрацией от 1 до 12 К. Это связано с увеличением числа макромолекул, способных к ориентации в поле.

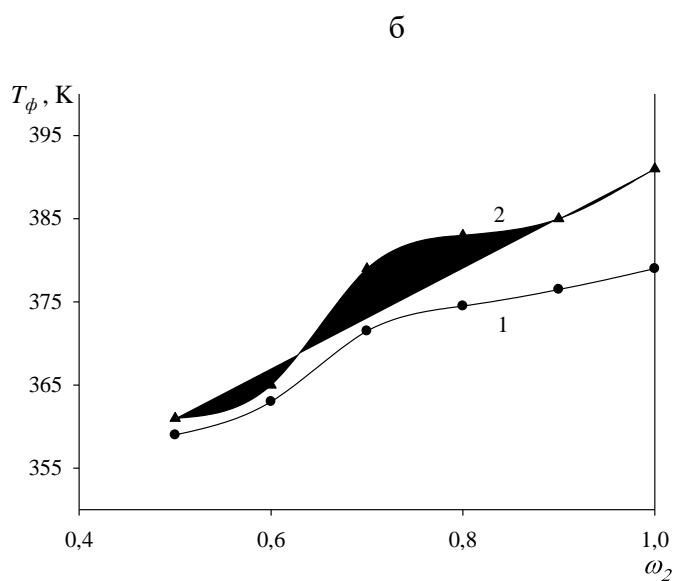
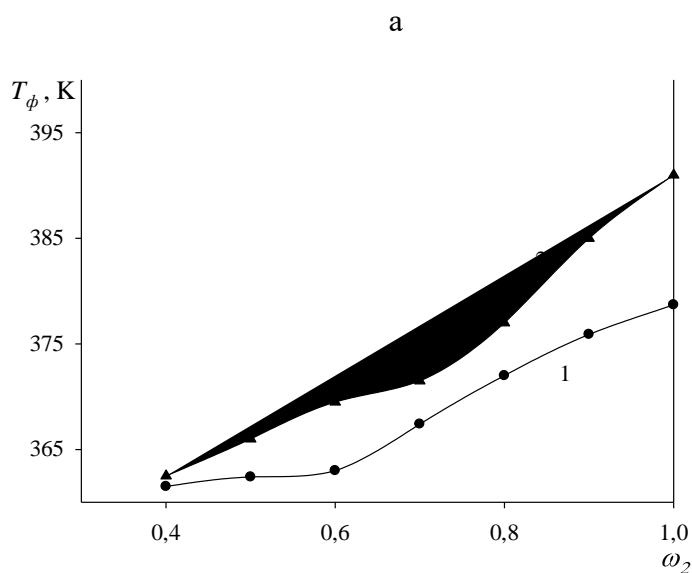


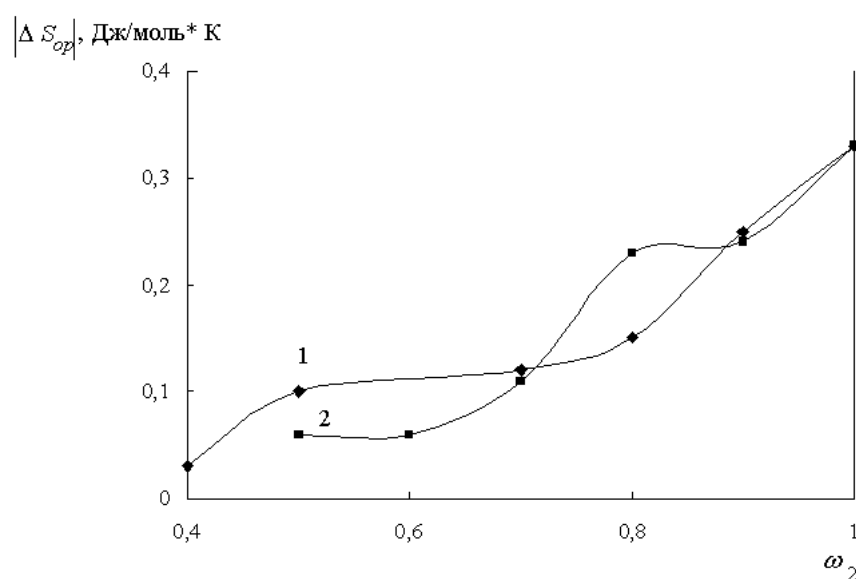
Рис. 2. Пограничные кривые систем: ПЭ – *o*-ксилол (а) и ПЭ – *n*-гексан (б). $H=0$ (1) и 7 кЭ (2)

Уменьшение числа степеней свободы макромолекул в магнитном поле приводит к уменьшению энтропии кристаллизации на величину ориентационной энтропии $\Delta S_{ор}$, которую рассчитывали по уравнению 2 [29]:

$$|\Delta S_{ор}| = \frac{\Delta S_{кр}}{1 + \frac{T_{кр}^0}{\Delta T_{ф}}}, \quad (2)$$

где $\Delta S_{кр}$ – энтропия кристаллизации полимера вне поля.

Концентрационные зависимости $\Delta S_{ор}$ приведены на рис. 3. С ростом концентрации ПЭ значение $|\Delta S_{ор}|$ увеличивается, следовательно, увеличивается степень порядка в расположении макромолекул в магнитном поле.



Р и с . 3. Концентрационные зависимости $|\Delta S_{ор}|$ системы ПЭ – о-ксилол (1) и ПЭ – н-гексан (2). $H = 7$ кЭ

Список литературы

1. Maret G., Dransfeld K. // Strong and ultrastrong magnetic fields and their applications / Ed. by Dr. Fritz Herlach. – Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1985. V. 57. P. 143–204.
2. Kimura T. // Polym. J. 2003. V. 35, № 11. P. 823–843.
3. Moore J. S., Stupp S. I. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282–293.
4. Кестельман В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 220 с.

5. Mikelson A. E., Karklin Ya. Kh. // *J. Cryst. Growth*. 1981. V. 52. Part 2. P. 524–529.
6. Kimura T., Yoshino M., Yamane T., Yamato M., Tobita M. // *Langmuir*. 2004. V.20, № 14. P. 5669–5672.
7. Kimura T., Yamato M., Koshimizu W., Koike M., Kawai T. // *Langmuir*. 2000. V.16, № 2. P. 858–861.
8. Yamagishi A., Takeuchi T., Higashi T., Date M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1989. V.58, № 7. P. 2280–2283.
9. Kawai T., Kimura T. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 155–159.
10. Ezure H., Kimura T., Ogawa S., Ito E. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 12. P. 3600–3605.
11. Kimura T., Kawai T., Sakamoto Y. // *Polym. Commun.* 2000. V. 41, № 2. P. 809–812.
12. Sata H., Kimura T., Ogawa S., Yamato M., Ito E. // *Polymer*. 1996. V. 37, № 10. P. 1879–1882.
13. Sata H., Kimura T., Ogawa S., Ito E. // *Polymer*. 1998. V. 39, № 25. P. 6325–6330.
14. Guo C., Kaufman L.J. // *Biomaterials*. 2007. V. 28, № 6. P. 1105.
15. Naga N., Saito Y., Noguchi K., Takahashi K., Watanabe K., Yamato M. // *Polym. J.* 2016. V. 48, № 2. P. 1–6.
16. 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.
17. Вшивков С. А., Русинова Е. В., Куценко Л. И., Галяс А. Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49, № 8. С. 1582–1584.
18. Вшивков С. А., Русинова Е. В. // *Известия высш. учеб. заведений. Сер. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 50, № 3. С. 10–13.
19. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // *J. Composites and Biodegradable Polymers*. 2014. V.2, № 1. P. 31–35.
20. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // *Высокомолек. соед. А.* 2008. Т. 50, № 7. С. 1141 – 1149.
21. Vshivkov S.A. / *Thermodynamics. Physical chemistry of aqueous systems*. In: *Tech. Croatia*. 2011. P. 407–434.
22. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Галяс А.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2012. Т.54, №11. С.1596 – 1601.
23. Вшивков С.А., Бызов А.А. // *Высокомолек. соед. Сер.А.* 2013. Т. 55, № 2. С. 170–175.
24. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 59. P. 326–332.
25. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V.87, № 8. P. 1140–1145.
26. Вшивков С.А., Солиман Т.С. // *Высокомолек. соед. Сер.А.* 2016. Т. 58, № 4. С. 319–325.
27. Вшивков С.А., Солиман Т.С. // *Высокомолек. соед. Сер.А.* 2016. Т. 58, № 3. С. 225–232.

28. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. СПб: Изд-во Лань, 2013. 368 с.
29. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Сер.Б. 1997. Т. 39, № 8. С. 1419–1422.
30. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 1993. 312 с.

EFFECT OF A MAGNETIC FIELD ON PHASE TRANSITIONS OF POLYETHYLENE SOLUTIONS AND MELT

S.A. Vshivkov, I.V. Zhernov

Ural Federal University, Yekaterinburg
Chair of macromolecular compounds, Institute of natural sciences and mathematics

For the first time an influence of magnetic field on phase diagrams is revealed for a system flexible chain polymer – solvent. Phase transitions of the PE–xylene, PE–hexane, PE–chloroform, PE–dichlorobenzene systems with crystalline phase separation have been studied. A temperature of PE crystallization from the solutions and melt increases under magnetic field. The concentration dependences of the orientation entropy have been constructed.

Keywords: *phase diagrams magnetic field solutions of polymers crystallization*

Об авторах:

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

ЖЕРНОВ Илья Владиславович – магистрант кафедры высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Уральского федерального университета, e-mail: Zhernov.Ilya@gmail.com