

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Т.С. Солиман, Е.В. Русинова, С.А. Вшивков

Тарек Салех Аттия Солиман

Физическая кафедра, Факультет науки, Университет Бенхи, Бенха, Египет, 13518

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Уральский федеральный университет, пр. Ленина, 51, Екатеринбург, Российская Федерация, 620000

E-mail: tarek_soliman@mail.ru

Елена Витальевна Русинова, Сергей Анатольевич Вшивков *

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Уральский федеральный университет, пр. Ленина, 51, Екатеринбург, Российская Федерация, 620000

E-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru*

Методами ротационной вискозиметрии, точек помутнения, поляризационной микроскопии, оптической интерферометрии и с помощью поляризационной фотоэлектрической установки изучены реологические свойства, структура и фазовые переходы растворов гидроксипропилцеллюлозы в этаноле, диметилсульфоксиде, этиленгликоле и растворов этилцеллюлозы в диметилформамиде в диапазоне температур от 280 до 360 К. Определены температурно-концентрационные области существования изотропных и анизотропных фаз для всех исследованных растворов полимеров. Проведено сопоставление вида пограничной кривой на фазовой диаграмме и химического строения макромолекул. Показано, что воздействие постоянного магнитного поля с напряженностью 3,6 кЭ приводит к ориентированию макромолекул в растворах по направлению силовых линий поля. Возникающая при этом доменная структура фиксируется при испарении растворителя и проявляется в ориентации полос рельефа поверхности пленок на микрофотографиях. Обнаружено, что кривые течения для всех растворов при 298 К в диапазоне скоростей сдвига от 0 до 15 с⁻¹ имеют вид, характерный для неньютоновских жидкостей с наибольшей ньютоновской вязкостью. Установлено, что постоянное магнитное поле приводит к росту вязкости изотропных растворов и уменьшению вязкости анизотропных растворов, при этом оба эффекта зависят от направления силовых линий магнитного поля: взаимно-параллельное положение оси вращения ротора и линий поля приводит к большему изменению вязкости растворов. Полученные зависимости обсуждаются с привлечением представлений об изменении конформаций макромолекул при течении, размеров и формы супрамолекулярных частиц в растворах в магнитном поле с различной ориентацией силовых линий.

Ключевые слова: жидкокристаллические переходы, реологические свойства, магнитное поле, растворы эфиров целлюлозы

Для цитирования:

Солиман Т.С., Русинова Е.В., Вшивков С.А. Влияние магнитного поля на реологические свойства растворов эфиров целлюлозы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 21–25

For citation:

Soliman T.S., Rusinova E.V., Vshivkov S.A. Effect of magnetic field on rheological properties of cellulose ethers solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 21–25

EFFECT OF MAGNETIC FIELD ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CELLULOSE ETHERS SOLUTIONS

T.S. Soliman, E.V. Rusinova, S.A. Vshivkov

Tarek Salekh Attia Soliman

Department of Physics, Faculty of Science, Benha University, Benha, Egypt, 13518

Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Ural Federal University, Lenin ave., 51, Ekaterinburg, 620000, Russia

E-mail: tarek_soliman@mail.ru

Elena V. Rusinova, Sergey A. Vshivkov *

Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Ural Federal University, Lenin ave., 51, Ekaterinburg, 620000, Russia

E-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

The rheological properties, structure and phase transitions of hydroxypropyl cellulose in ethanol, dimethyl sulfoxide, ethylene glycol solutions and ethylcellulose in dimethylformamide solutions are studied using viscometry, the cloud-point method, polarization microscopy, the optical interferometry and a polarization photoelectric apparatus in the temperature range 280-360 K. The temperature-concentration regions of isotropic and anisotropic phases are determined for all systems. The type of boundary curves of phase diagrams is compared with the chemical structure of macromolecules. It is shown that the constant magnetic field (3.6 kOe) leads to the orientation of macromolecules in solutions. The domain structure arising in solutions is fixed after evaporation of a solvent and shown in orientation of strips of the film relief. It was found that the flow curves of all solutions at 298 K in the range of shear rates from 0 to 15 s⁻¹ are typically for the non-Newtonian liquids. It was found that the magnetic field leads to an increase in the viscosity of isotropic solutions and a decrease in the viscosity of anisotropic solutions. Both effects depend on the direction of the magnetic field lines. When the rotor-rotation axis is parallel to the direction of power lines of the magnetic field the change in the viscosity of solutions is greater than that at perpendicular orientation of the rotor-rotation axis and power lines of the magnetic field. The results are discussed using representations about the changes in the macromolecule conformation and in the size and shape of the supramolecular particles in the solutions during flow under a magnetic field with different orientation of the power lines.

Key words: liquid crystal transitions, rheological properties, magnetic field, cellulose ethers solutions

ВВЕДЕНИЕ

Способность макромолекул к самоорганизации и формированию жидкокристаллических (ЖК) структур представляет значительный интерес для создания новых материалов [1-3]. Для ряда ЖК растворов производных целлюлозы построены фазовые диаграммы, изучены вязкость и самоорганизация макромолекул [4-8]. Однако эти исследования проведены вне магнитного поля. В работах [9, 10] показано, что магнитное поле приводит к дополнительному структурообразованию и к смещению пограничных кривых. Теория этого явления находится в стадии развития [11, 12]. В этой связи необходимы новые экспериментальные данные о поведении растворов производных целлюлозы в магнитном поле.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) фирмы «Aqualon» с $M_w = 1,3 \cdot 10^5$ и степенью замещения $\alpha = 3,6$, этилцеллюлозу (ЭЦ) фирмы «Hercules - Aqualon» с $M_n = 2,6 \cdot 10^4$ и $\alpha = 2,6$. В качестве растворителей использовали: диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), этиленгликоль (ЭГ) квалификации «х.ч.» и этанол. Растворы готовили в течение нескольких недель при 363 К (в ЭГ), 360 К (в ДМФА), 333 К (в этаноле) и 373 К (в ДМСО). Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа «Olympus BX 51». Измерение рельефа поверхности пленок проводили

методом оптической интерферометрии с использованием оптического профилометра Wyko NT1100. Вязкость определяли с помощью реометра Rheotest RN 4.1. Для изучения влияния поля на вязкость использовали магниты: 1 – с напряженностью $H_{\perp} = 3,7$ кЭс с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора, 2 – с $H_{\parallel} = 3,6$ кЭс с линиями, параллельными оси вращения ротора. Для учета электромагнитного момента [13] строили корректировочную зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, внутри которого находился воздух. Рабочий узел с раствором при 298 К помещали в магнитное поле, выдерживали 40 мин и определяли вязкость при непрерывном увеличении скорости сдвига. Аналогичные измерения проводили с раствором вне поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты исследования фазовых переходов в растворах ГПЦ и ЭЦ (ω_2 – массовая доля полимера в растворе).

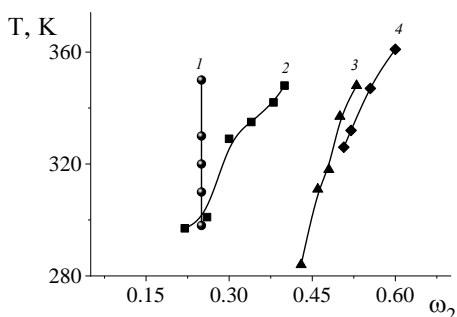


Рис. 1. Пограничные кривые систем: ЭЦ – ДМФА (1), ГПЦ – ЭГ (2), ГПЦ – этанол (3), ГПЦ – ДМСО (4)
Fig.1. Boundary curves for the EC – DMFA (1), HPC – EG (2), HPC – ethanol (3), and HPC – DMSO (4) systems

Наклон кривых, отделяющих изотропные растворы (слева от кривых) от анизотропных, изменяется с ростом температуры для растворов ГПЦ в ЭГ, этаноле и ДМСО. Это обусловлено разрушением ЖК порядка тепловым движением молекул. Пограничная кривая системы ЭЦ – ДМФА не зависит от температуры и расположена в области меньших концентраций, что связано с сильным межцепным взаимодействием и большей плотностью упаковки макромолекул ЭЦ.

Было обнаружено, что высота неровностей рельефа поверхности пленок ГПЦ, полученных из растворов в ЭГ в магнитном поле и в его отсутствие, составляет 629 нм и 480 нм соответственно. Неоднородность рельефа поверхности пленки после обработки полем больше. На поверхности наблюдается ориентация полос одной высоты. Возникающая доменная структура фиксируется при

испарении растворителя и проявляется в ориентации полос рельефа поверхности пленок.

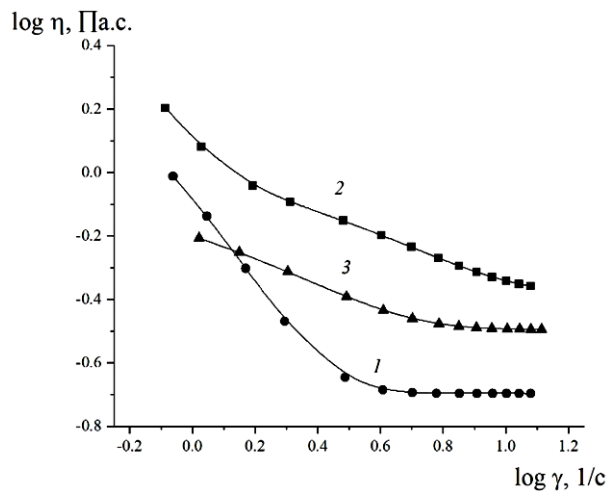


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для изотропных растворов ЭЦ в ДМФА, $\omega_2=0,10$, $H=0$ (1), $H_{\parallel}=3,6$ (2) и $H_{\perp}=3,7$ кЭс (3)

Fig. 2. Dependence of the viscosity on γ for isotropic solutions of EC in DMFA, $\omega_2=0.10$, $H=0$ (1), $H_{\parallel}=3.6$ (2) и $H_{\perp}=3.7$ кОе (3)

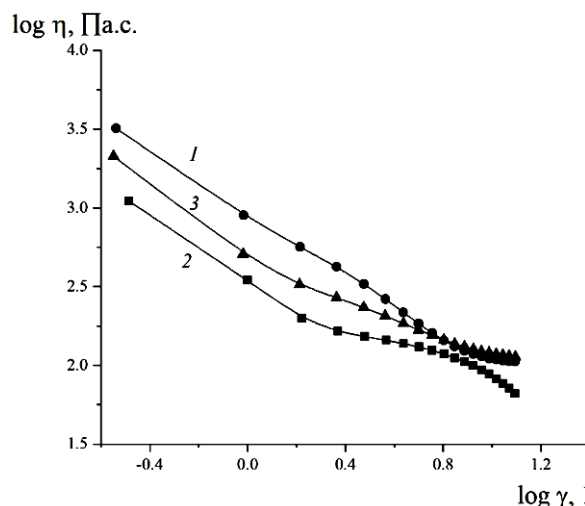


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига для анизотропных растворов ЭЦ в ДМФА, $\omega_2=0,35$, $H=0$ (1), $H_{\parallel}=3,6$ (2) и $H_{\perp}=3,7$ кЭс (3)

Fig. 3. The dependence of the viscosity on shear rate for anisotropic solutions of EC in DMFA, $\omega_2=0.35$, $H=0$ (1), $H_{\parallel}=3.6$ (2) и $H_{\perp}=3.7$ кОе (3)

Зависимости вязкости от γ изотропных растворов ЭЦ в ДМФА приведены на рис. 2. Аналогичные зависимости получены для растворов ГПЦ в ЭГ, этаноле и ДМСО. Растворы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в уменьшении вязкости с ростом γ . Это обусловлено разрушением исходной структуры растворов, ориентацией макромолекул и их ассоциатов по направлению течения [14-19]. Магнитное поле увеличивает вязкость изотропных растворов. Это связано с

ориентацией макромолекул и их ассоциатов относительно силовых линий поля [4, 6]. На рис. 3 приведены зависимости вязкости от γ анизотропных растворов ЭЦ в ДМФА. Поле уменьшает их вязкость. Различное влияние поля на вязкость изотропных и анизотропных растворов согласуется с данными о размерах рассеивающих свет частиц, приведенных на рис. 4 [9].

С ростом концентрации полимера размеры частиц вначале возрастают, что обусловлено ассоциацией макромолекул. Концентрация раствора, для которого наблюдаются максимальные размеры частиц, близка к концентрации перехода изотропный раствор – анизотропный раствор. Магнитное поле увеличивает размеры частиц в изотропных растворах. При этом ассоциаты не ориентированы друг относительно друга. При увеличении концентрации полимера они образуют более крупные частицы, которые содержат достаточно большое количество растворителя. При переходе в ЖК состояние ориентация супрамолекулярных частиц друг относительно друга приводит к усилению межцепного взаимодействия, выжиманию растворителя из частиц, уменьшению их размеров (рис. 4) и вязкости. На выжимание растворителя из ассоциатов при образовании ЖК фазы указывают данные о концентрационной зависимости поверхностного натяжения [20]. Аналогичные результаты получены для системы ГПЦ – ЭГ. Следовательно, уменьшение вязкости анизотропных растворов в

поле обусловлено как более легкой ориентацией жидкокристаллических доменов, так и меньшими их размерами.

ВЫВОДЫ

Изучены фазовые переходы и реологические свойства растворов ГПЦ в ЭГ, этаноле, ДМСО и ЭЦ в ДМФА. Магнитное поле приводит к образованию доменной структуры в растворах. При этом вязкость изотропных растворов увеличивается, а анизотропных – уменьшается.

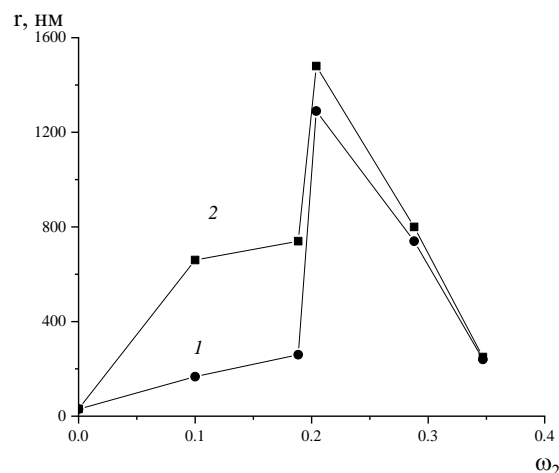


Рис. 4. Концентрационные зависимости радиусов рассеивающих свет частиц системы ЭЦ – ДМФА. $H=0$ (1) и $9,0$ кЭ (2)
Fig. 4. Concentration dependences of the light-scattering particle radii for the EC – DMFA system. $H=0$ (1) and 9.0 kOe (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Shibaev V.P.** Liquid-crystalline polymer systems: from the past to the present. *Polym. Sci. A*. 2014. V. 56. N 6. P. 727-762. DOI: 10.1134/S0965545X14060091.
2. **Ткачева М.И., Морозов С.В., Григорьев И.А., Могнонов Д.М., Колчанов Н.А.** Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов. *Высокомолекулярная химия*. 2013. Т. 55. № 8. С. 1086-1107. DOI: 10.7868/S0507547513070179.
3. **Гервальд А.Ю., Грицкова И.А., Прокопов Н.И.** Синтез магнитсодержащих полимерных микросфер. *Усп. химии*. 2010. Т. 79. № 3. С. 249-260. DOI: 10.1070/RC2010v079n03ABEH004068.
4. **Котельникова Н.Е., Михаилиди А.М., Мартакова Ю.В.** Получение целлюлозных гидрогелей при самоорганизации из растворов в ДМАА/LiCl и их свойства. *Высокомолекулярная химия*. 2017. Т. 59. № 1. С. 63-75. DOI: 10.7868/S2308112017010084.
5. **Куличихин В.Г., Макарова В.В., Толстых М.Ю., Васильев Г.Б.** Фазовые равновесия в растворах производных целлюлозы и реологические свойства растворов в разных фазовых состояниях. *Высокомолекулярные соединения*. А. 2010. Т. 52. № 11. С. 1196-1208.
6. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V.** Effect of Component Nature on Liquid-Crystalline Transitions in Solutions of Cellulose Ethers. *Polymer Sci. A*. 2018. V. 60. N 1. P. 65-73. DOI: 10.1134/S0965545X18010078.

REFERENCES

1. **Shibaev V.P.** Liquid-crystalline polymer systems: from the past to the present. *Polym. Sci. A*. 2014. V. 56. N 6. P. 727-762. DOI: 10.1134/S0965545X14060091.
2. **Tkacheva M.I., Morozov S.V., Grigoriev I.A., Mogonov D.M., Kolchanov N.A.** Cellulose modification - is a promising direction in the creation of new materials. *Vysokomolekul. Soed.* 2013. B. V. 55. N 8. P. 1086-110 (in Russian). DOI: 10.1134/S1560090413070063.
3. **Gervald A.Yu., Gritskova I.A., Prokopov N.I.** Synthesis of magnetic polymeric microspheres. *Rus.Chem.Rev.* 2010. V. 79. N 3. P. 249-260. DOI: 10.1070/RC2010v079n03ABEH004068.
4. **Kotel'nikova N.E., Mikhailidi A.M., Martakova Y.V.** Preparation of cellulose hydrogels via self-assembly in DMAA/LiCl solutions and study of their properties. *Polym. Sci. A*. 2017. V. 59. N 1. P. 76-87. DOI: 10.1134/S0965545X17010084.
5. **Kulichikhin V.G., Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Vasil'ev G.B.** Phase equilibria in solutions of cellulose derivatives and the rheological properties of solutions in various phase states. *Polym. Sci. A*. 2010. V. 52. P. 1196-1208. DOI: 10.1134/S0965545X10110143.
6. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V.** Effect of Component Nature on Liquid-Crystalline Transitions in Solutions of Cellulose Ethers. *Polym. Sci. A*. 2018. V. 60. N 1. P. 65-73. DOI: 10.1134/S0965545X18010078.

7. **Калюжная Л.М., Бочек А.М., Шевчук И.Л.** Совместимость карбоксиметилцеллюлозы с гидроксипропилцеллюлозой в композитных пленках на их основе. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. № 6. С. 968-975.
8. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V.** Magnetorheology of Polymer Systems. In: *Polymer Rheology. Croatia: In TechOpen*. 2018. P. 3-28. DOI: 10.5772/intechopen.75768.
9. **Vshivkov S.A.** Phase transitions and structure of polymer systems in external fields. Cambridge Publishing. UK. 2019. 370 p.
10. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.** Phase diagrams and rheological properties of cellulose ether solutions on magnetic field. *Eur. Polymer J.* 2014. V. 59. N 2. P. 326-332. DOI: 10.1134/S0965545X1211003X.
11. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Klyuzhin E.S., Kapitanov A.A.** Effect of Magnetic Field on Phase Transitions and Structure of Polyelectrolyte Solutions. *Polymer Sci. A*. 2020. V. 62. N 1. P. 62-69. DOI: 10/31857/S2308112019050183.
12. **Вшивков С.А., Русинова Е.В.** Физика и химия полимеров. Поведение диамагнитных макромолекул в магнитном поле. СПб: Лань. 2018. 85 с.
13. **Purcell E.M.** Electricity and Magnetism (Berkeley Physics Course). McGraw-Hill. 1984. 833 p.
14. **Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.** Неньютоновское течение структурированных систем. XX. Вязкость полимерных растворов. *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16. № 4. С. 69-79. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.69.
15. **Гриншпан Д.Д., Гончар А.Н., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е., Савицкая Т.А., Шеймо Е.В.** Реологические свойства концентрированных растворов целлюлозы и ее смесей с другими полимерами в ортофосфорной кислоте. *ИФЖ*. 2011. Т. 84. № 3. С. 548-553. DOI: 10.1007/s10891-011-0510-z.
16. **Голубев А.Е., Ларина Ю.Н., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.** Реологические свойства растворов диацетат целлюлозы – гидрофильный полимер в протонных растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 10. С. 33-37.
17. **Malkin A.Ya., Isayev A.I.** Rheology: Concepts, Methods and Applications. ChemTec. Publishing. 2012. 528 p. DOI: 10.1016/C2011-0-04626-4.
18. **Litmanovich E.A., Efremov V.V.** Rheological properties of poly(acrylic acid) complexes with poly(sodium styrenesulfonate) in semidilute aqueous solutions. *Polym.Sci. A*. 2019. V. 61. N 6. P. 743-753. DOI: 10.1134/S2308112019060051.
19. **Malkin A.Ya., Isayev A.I.** Rheology: Concepts, Methods, and Applications. ChemTec Publishing. Toronto. 2012. 510 p.
20. **Панфилова А.А., Платонов В.А., Куличихин В.Г., Калмыкова В.Д., Папков С.П.** Изменение поверхностного натяжения растворов поли-*p*-бензамида при переходе в жидкокристаллическое состояние. *Коллоид. журн.* 1975. Т. 37. № 1. С. 210-211.
7. **Kalyuzhnaya L.M., Bochek A.M., Shevchuk I.L.** Compatibility of carboxymethyl cellulose with hydroxypropyl cellulose in composite films based on them. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 6. P. 1062–1069. DOI: 10.1134/S1070427215060270.
8. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V.** Magnetorheology of Polymer Systems. In: *Polymer Rheology. Croatia: In TechOpen*. 2018. P. 3-28. DOI: 10.5772/intechopen.75768.
9. **Vshivkov S.A.** Phase transitions and structure of polymer systems in external fields. Cambridge Publishing. UK. 2019. 370 p.
10. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.** Phase diagrams and rheological properties of cellulose ether solutions on magnetic field. *Eur. Polymer J.* 2014. V. 59. N 2. P. 326-332. DOI: 10.1134/S0965545X1211003X.
11. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Klyuzhin E.S., Kapitanov A.A.** Effect of Magnetic Field on Phase Transitions and Structure of Polyelectrolyte Solutions. *Polym. Sci. A*. 2020. V. 62. N 1. P. 62-69. DOI: 10/31857/S2308112019050183.
12. **Vshivkov S.A., Rusinova E.V.** Physics and chemistry of polymers. Behavior of diamagnetic macromolecules in the magnetic field. SPb.: Lan. 2018. 85 p. (in Russian).
13. **Purcell E.M.** Electricity and Magnetism (Berkeley Physics Course). McGraw-Hill. 1984. 833 p.
14. **Kirsanov E.A., Timoshin Yu. N.** Non-Newtonian Flow of Structured Systems. XX. The Viscosity of Polymer Solutions. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2016. V. 16. N 4. P. 69-79. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.69.
15. **Grinshpan D.D., Gonchar A.N., Tsygankova N.G., Makarevich S.E., Savitskaya T.A., Sheimo E.V.** Rheological properties of concentrated solutions of cellulose and its mixtures with other polymers in orthophosphoric acid. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2011. V. 84. N 3. P. 594-598. DOI: 10.1007/s10891-011-0510-z.
16. **Golubev A.E., Larina Yu.N., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A.** Rheological properties of diacetate cellulose solutions – hydrophilic polymer in protic solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2015. V. 58. N 10. P. 33-37 (in Russian).
17. **Malkin A.Ya., Isayev A.I.** Rheology: Concepts, Methods and Applications. ChemTec. Publishing. 2012. 528 p. DOI: 10.1016/C2011-0-04626-4.
18. **Litmanovich E.A., Efremov V.V.** Rheological properties of poly(acrylic acid) complexes with poly(sodium styrenesulfonate) in semidilute aqueous solutions. *Polym.Sci. A*. 2019. V. 61. N 6. P. 743-753. DOI: 10.1134/S2308112019060051.
19. **Malkin A.Ya., Isayev A.I.** Rheology: Concepts, Methods, and Applications. ChemTec Publishing. Toronto. 2012. 510 p.
20. **Panfilova A.A., Platonov V.A., Kulichikhin V.G., Kalmykova V.D., Papkov S.P.** Change in surface tension of poly-*p*-benzamide solutions during transition to liquid-crystal state. *Kolloid. Zhurn.* 1975. V. 37. N 1. P. 210-211 (in Russian).

Поступила в редакцию 02.11.2020
Принята к опубликованию 01.02.2021

Received 02.11.2020
Accepted 01.02.2021