

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

# ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

ПОВЕДЕНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ  
МАКРОМОЛЕКУЛ  
В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

С. А. ВШИВКОВ, Е. В. РУСИНОВА



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

С. А. ВШИВКОВ  
Е. В. РУСИНОВА

ФИЗИКА И ХИМИЯ  
ПОЛИМЕРОВ  
ПОВЕДЕНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ  
МАКРОМОЛЕКУЛ  
В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

*Учебное пособие*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
МОСКВА • КРАСНОДАР  
2021

ББК 24.7я73

В 90

**Вшивков С. А., Русинова Е. В.**

**В 90** Физика и химия полимеров. Поведение диамагнитных макромолекул в магнитном поле: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 88 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-3165-6**

В учебном пособии обобщены и проанализированы опубликованные за последние годы теоретические и экспериментальные данные о поведении диамагнитных макромолекул в магнитном поле на примере жидкокристаллических растворов полимеров. Рассмотрено влияние напряженности и направления силовых линий магнитного поля на структуру, фазовые переходы и реологические свойства растворов.

Пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по профилям «Высокомолекулярные соединения» и «Физическая химия» направления подготовки «Химия», студентов и аспирантов, специализирующихся в области физической химии полимеров, а также химиков, занимающихся исследованием, синтезом и переработкой полимеров.

**ББК 24.7я73**

**Рецензенты:**

*В. Г. БУРЫНДИН* — доктор технических наук, профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета; *А. Ю. ЗУБАРЕВ* — доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах Уральского федерального университета.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2021

© С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, 2021

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2021

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ЖК — жидкокристаллический  
 $T_{\Phi}$  — температура фазового перехода  
 $\omega_2$  — массовая доля полимера  
 $\varphi_2$  — объемная доля полимера  
 $M$  — молекулярная масса  
 $\eta$  — вязкость  
 $\tau$  — напряжение сдвига  
 $H$  — напряженность магнитного поля  
 $\mu$  — магнитный момент  
 $\chi^M$  — диамагнитная восприимчивость  
 $\Delta\chi_m$  — анизотропия магнитной восприимчивости  
ГПЦ — гидроксипропилцеллюлоза  
ОПЦ — оксипропилцеллюлоза  
ЭЦ — этилцеллюлоза  
ДАЦ — диацетат целлюлозы  
ДМСО — диметилсульфоксид  
ДМАА — диметилацетамид  
ТФУК — трифторуксусная кислота  
ЭГ — этиленгликоль  
ЦЭЦ — цианэтилцеллюлоза  
ПБГ — поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамат

## ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы играют огромную роль в науке и технике [1–10]. 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 «...взаимодействия между большими молекулами будут достаточно велики даже при весьма слабом взаимодействии отдельных звеньев. Следствием этого... может явиться ориентировка таких больших молекул в некотором общем направлении...» [11].

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [12–40]. Если такая анизотропная макромолекула помещена в магнитное поле, то на нее 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. Поворот (ориентация) доменов макромолекул происходит в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости 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. В качестве частиц могут выступать также микроволокна, кристаллиты и другие гетерогенные частицы, взвешенные в жидкой среде.

В 1960-е гг. влияние магнитного поля на жидкие кристаллы теоретически было изучено де Женом и Меером [41, 42]. Они рассмотрели поведение холестерического жидкого кристалла в магнитном поле и показали, что при критической напряженности  $H_c$  магнитного поля реализуется полный переход к нематической ЖК структуре.

Величина  $H_c$  определяется уравнением

$$H_c = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{K_{22}}{\Delta\chi_m} \right)^{1/2} \frac{1}{p_0},$$

где  $p_0$  — шаг холестерической спирали в отсутствие магнитного поля;  $\Delta\chi_m$  — анизотропия магнитной восприимчивости жидкого кристалла;  $K_{22}$  — модуль упругости холестерической мезофазы, препятствующий переориентации.

Теория предсказывает медленное увеличение шага холестерической спирали при небольшой напряженности магнитного поля, а затем экспоненциальный рост шага холестерической спирали вблизи критической напряженности магнитного поля.

Экспериментально это было исследовано для жидких кристаллов поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата в ряде растворителей в 1970-е гг.: (Чандрасекар, 1977 [43]; Иизука, 1973 [44]; ДюПре и сотр., 1976 [45]; Патэл и ДюПре, 1979 [46]). Согласно авторам работ [47–50], молекулы жидких кристаллов ориентируются вдоль силовых линий магнитного поля. Эта ориентация обусловлена анизотропией магнитной восприимчивости молекул, которая, в свою очередь, обусловлена анизотропией их строения.

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.

В учебном пособии проведены обобщение и анализ опубликованных результатов как экспериментальных, так и теоретических исследований влияния магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства жидкокристаллических растворов полимеров.

# ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

## 1.1. Общие сведения

При помещении диамагнитной молекулы в однородное магнитное поле внутримолекулярные электронные токи генерируют диамагнитный момент  $\mu$ , пропорциональный магнитному полю  $H$ :

$$\mu = \chi^M H,$$

где  $\chi^M$  — диамагнитная восприимчивость [12].

Для анизодиаметричной молекулы диамагнитная восприимчивость является тензором. Если  $\chi_{xx}^M$ ,  $\chi_{yy}^M$ ,  $\chi_{zz}^M$  — компоненты тензора диамагнитной восприимчивости, соответствующие трем главным осям молекулы, то их разности  $\chi_{zz}^M - \chi_{xx}^M$  и  $\chi_{xx}^M - \chi_{yy}^M$  являются анизотропиями диамагнитной восприимчивости  $\Delta\chi^M$  [12], возрастающей по мере увеличения количества звеньев в макромолекуле [17]. В магнитном поле на анизотропную диамагнитную молекулу действует магнитный момент, вызывающий ее вращение. При этом знак  $\Delta\chi^M$  характеризует направление вращения (ориентации) анизотропной частицы: если  $\Delta\chi^M$  положительна, ориентация главной оси молекулы параллельна линиям магнитной индукции. Величина анизотропии диамагнитной восприимчивости молекул определяется из измерения момента вращения монокристалла данного вещества в однородном магнитном поле. Также оценка может быть осуществлена путем измерения величины магнитного двулучепреломления в жидком состоянии (эффект Коттона — Мутона) при условии, что известен тензор оптической поляризуемости молекулы. Причиной магнитной анизотропии молекулы является магнитная анизотропия химических связей. Например, диамагнитная восприимчивость связи C—C вдоль связи меньше, чем в перпендикулярном к ней направлении ( $\chi_{\parallel}^M < \chi_{\perp}^M$ ). В этом случае анизотропия диамагнитной восприимчивости отрицательна  $\Delta\chi^M = (\chi_{\parallel}^M - \chi_{\perp}^M) < 0$ . Следовательно, связь C—C ориентируется перпендикулярно линиям магнитной индукции [13]. Наиболее явно диамагнитная анизотропия проявляется у ароматических молекул. Например, главные молярные восприимчивости бензола  $\chi_{xx}^M = \chi_{yy}^M = -34,9$ ,  $\chi_{zz}^M = -94$ , анизотропия диамагнитной восприимчивости

$\Delta\chi^M = \chi_{zz}^M - \chi_{xx}^M = -59,7$  (размерность:  $10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль) [12]. Такое высокое значение  $\Delta\chi^M$  обусловлено наличием у молекулы бензола кругового тока. Для неароматических молекул диамагнитная анизотропия является в первом приближении суммой диамагнитных анизотропий межатомных связей в молекуле [12].

В полимерных системах количество контактов между макромолекулами велико, поэтому, в отличие от молекул с низкой молекулярной массой, ориентация полимерных цепей протекает кооперативно. Влияние магнитного 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, ориентирующиеся в магнитном поле независимо от других участков. Диамагнитный момент, появляющийся у домена при наложении магнитного поля (формула (1.12)), может быть записан следующим образом [15, 16]:

$$\mu = \frac{\Delta\chi^M}{2\mu_0} B^2 V \sin 2\xi,$$

где  $V$  — объем домена;  $\mu_0$  — магнитная постоянная вакуума;  $B$  — вектор магнитной индукции;  $\xi$  — угол между направлением  $B$  и осью домена  $n_D$ . Степень ориентации определяется фактором Больцмана  $e^{-\alpha}$ , где  $\alpha = \frac{\Delta\chi^M H^2}{2k_B T}$  есть отношение энергии магнитного поля к тепловой энергии ( $H$  — напряженность магнитного поля;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура) [15, 17].

Взаимодействие внешнего магнитного поля с доменом, обладающим магнитным моментом  $\mu$ , увеличивает энергию магнитного поля на величину [13]:

$$E_{mag} = -(1/2)V\chi_{\perp}^M\mu_0^{-1}B^2 - (1/2)V\Delta\chi^M\mu_0^{-1}B^2 \cos^2 \xi.$$

Магнитная ориентация наблюдается, когда  $E_{mag}$  превысит величину тепловой энергии  $k_B T$  ( $E_{mag} > k_B T$ ). Отсюда следует [13]:

$$V > \frac{2k_B T \mu_0}{|\Delta\chi^M| B^2}.$$

Это уравнение определяет минимальный критический объем, необходимый для магнитной ориентации.



Вращательный момент домена (N) выражается как

$$N = V \Delta \chi^M \mu_0^{-1} B^2 \sin \xi \cos \xi \omega,$$

где  $\omega$  — вектор нормали к  $n_d$  и  $B$ .

Форма ассоциата макромолекул так же, как и макромолекулы в конформации клубка, обычно описывается эллипсоидом вращения. При этом формула для гидродинамического момента имеет вид [19]:

$$L = \frac{8\pi\eta a^3}{F(D)},$$

где  $F(D)$  — функция, описывающая форму ассоциата;  $2a$  — длина короткой оси;  $D$  — отношение осей;  $\eta$  — вязкость среды.

Скорость ориентации домена  $v$  описывается уравнением [13]:

$$v = (V / L) \Delta \chi^M \mu_0^{-1} B^2.$$

При  $v = (4/3)\pi a^3 D$  для эллипсоида из уравнения [19]:

$$v = F(D) \frac{\Delta \chi^M}{6\eta} \mu_0 H^2.$$

В случае сферы радиуса  $a$ :  $L = 8\pi\eta a^3$ , а скорость ориентации [13]:

$$v = \Delta \chi^M \mu_0^{-1} B^2 / 6\eta.$$

Это уравнение связывает скорость ориентации с вязкостью среды.

Таким образом, для магнитной ориентации диамагнитной частицы необходимо соблюдение следующих условий:

- 1) частица должна быть анизодиаметричной;
- 2) объем частицы должен быть выше соответствующего критического объема (соотношение (1.15));
- 3) среда должна быть маловязкой [13].

Для описания процесса ориентации частиц в магнитном поле авторы [20] вводят параметр порядка:

$$(m) = (3\cos^2\xi - 1) / 2.$$

В области слабых ( $\alpha \ll 1$ ) и сильных ( $\alpha \gg 1$ ) полей эта зависимость описывается следующими формулами [20]:

$$\alpha \ll 1, (m) = (2\alpha / 15)(1 + 2\alpha / 21),$$

$$\alpha \gg 1, (m) = 1 - (3 / 2\alpha)(1 / 2\alpha),$$

где  $\alpha = \Delta \chi H^2 / 2kT$ .

Если  $N$  частиц ориентируются своими основными диамагнитными осями вдоль направления вектора напряженности магнитного поля, то  $\Delta\chi^M$  в выражении для  $\alpha$  нужно заменить на  $N\Delta\chi^M$ . Следовательно, чем больше  $N$ , тем больше ( $m$ ) [20].

Полученные уравнения, описывающие параметры магнитной ориентации диамагнитной частицы (скорость ориентации, параметр порядка), справедливы для постоянного магнитного поля. Однако магнитная ориентации может наблюдаться и в случае переменного магнитного поля [13].

## **1.2. Теория фазовых переходов полимерных систем в магнитном поле**

Как было показано выше, диамагнитные частицы с анизотропией магнитной восприимчивости ориентируются под воздействием магнитного поля. В качестве частиц могут выступать и микроволокна, кристаллиты и другие гетерогенные частицы, взвешенные в жидкой среде. Поскольку эти частицы не меняются в размерах, механизм их ориентации хорошо описывается вращением частицы под действием магнитного момента. Кроме того, в работах [21–25] было показано, что макромолекулы ориентируются в магнитном поле в процессе кристаллизации из расплавов. Однако описание анизотропных структур в кристаллических и ЖК полимерах, подвергающиеся магнитной ориентации, осложнено их непостоянным размером, формой и структурой. Автор [26] рассматривает магнитную ориентацию в растворах и расплавах кристаллических или жидкокристаллических полимеров как процесс вращения анизотропных структур (доменов мезофаз), осуществляющийся при фазовом переходе. Этот подход называется моделью преимущественной ориентации. В данной модели рассматривается переход «жидкая фаза — мезофаза», последняя предполагается термодинамически стабильной. Кроме того, постулируется, что разность энтальпий между жидкой фазой и мезофазой очень мала по сравнению с разницей между мезофазой и кристаллической фазой. Это означает, что зависимость химического потенциала мезофазы от температуры очень близка к соответствующей зависимости для жидкой фазы [26]. Выражение для молярной магнитной энергии Гиббса  $G_s$  частицы во внешнем магнитном поле  $B$  записывается как [27]:

$$G_s = G_s^0 - (\theta / 2\mu_0) B^2,$$

где  $G_s^0$  — молярная энергия Гиббса в отсутствие магнитного поля;  $\theta$  — функция трех молярных восприимчивостей ( $\chi_1^M$ ,  $\chi_2^M$ ,  $\chi_3^M$ ) и полярных координат ( $\theta$ ,  $\varphi$ ), описывающая направление вектора магнитной индукции по отношению к направлению трех  $\chi_s$  (рис. 1).

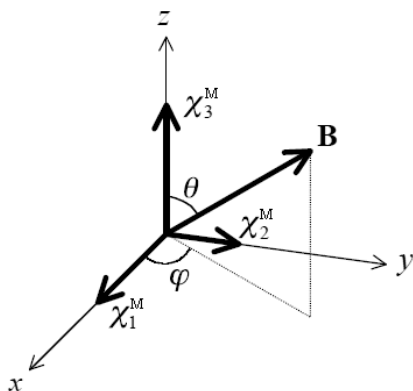


Рис. 1

Направление действующего магнитного поля по отношению к трем основным осям  $\chi_1^M$ ,  $\chi_2^M$  и  $\chi_3^M$  тензора диамагнитной восприимчивости в полярных координатах

Молярная магнитная энергия Гиббса жидкой фазы равна [27]:

$$G_i = G_i^0 - (\chi_i^M / 2\mu_0) B^2,$$

где  $G_i^0$  — молярная энергия Гиббса жидкой фазы в отсутствие магнитного поля, а  $\chi_i^M$  — молярная диамагнитная восприимчивость изотропной жидкой фазы. Поскольку молярная магнитная энергия Гиббса является функцией температуры и напряженности магнитного поля, условие равновесия между жидкой и твердой фазой при данных  $B$  и  $T$  выражается соотношением [27]:

$$G_s(T, B) = G_i(T, B),$$

где  $G_s$  — молярная энергия Гиббса жидкой фазы.

В непосредственной близости от  $(T, B)$ , а также вблизи пограничной кривой:

$$G_s(T + dT, B + dB) = G_i(T + dT, B + dB).$$

Из этих уравнений можно получить уравнение Клапейрона [27]:

$$(\Delta H / T) dT - [(\theta - \chi_i^M) B / \mu_0] dB = 0,$$

где  $\Delta H$  — скрытая молярная теплота фазового перехода ( $\Delta H = H_l - H_s$ , где  $H_l$  и  $H_s$  — молярные теплоты жидкой и твердой фаз соответственно). Интегрирование от  $(T_m^0, 0)$  до  $(T, B)$ , где  $T_m^0$  — температура фазового перехода, в отсутствие поля дает

$$\Delta H \ln(T / T_m^0) - [(\theta - \chi_l^M) B^2] / 2\mu_0 = 0.$$

Температура фазового перехода зависит от ориентации мезофазы по отношению к направлению вектора индукции воздействующего магнитного поля. Также в модели предполагается, что мезофаза обладает одноосной анизотропией, а ее средняя восприимчивость равна восприимчивости расплава [26]. Было показано, что магнитное поле преимущественно ускоряет рост мезофазы с параллельной ориентацией директора к направлению вектора индукции поля (в случае  $(\Delta\chi^M > 0)$ ), тогда как рост мезофазы, ориентированной перпендикулярно, подавляется. Эта тенденция особенно усиливается вблизи равновесной точки плавления. Кроме того, скорость роста параллельно ориентированной мезофазы больше соответствующего значения в отсутствие магнитного поля. Аналогичные утверждения справедливы и для скорости нуклеации [26].

Другой подход для описания фазовых переходов полимерных систем в магнитном поле был предложен в работе [28]. Основная его особенность заключается в том, что воздействие магнитного поля на расплав полимера рассматривается в условиях их относительного движения. Согласно законам электродинамики, в этом случае кроме магнитного поля в расплаве полимера возникнет и электрическое поле. В результате этого может измениться структура расплава полимера, которая будет фиксироваться по мере остывания расплава, что должно отразиться на свойствах твердого полимера. Модель основана на экспериментально установленном наличии так называемого  $\Delta T$ -эффекта — понижения температуры при переходе системы из неупорядоченного состояния в упорядоченное, — характерного для фазовых превращений второго рода.

# ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПЕРЕХОДАМИ

## 2.1. Общие положения

Изучение фазовых равновесий в полимерных системах является исключительно актуальной задачей, поскольку фазовые переходы во многом определяют структуру, а следовательно, и свойства систем. Процессы, ведущие к возникновению новых фаз, играют большую роль при проведении полимеризации и поликонденсации, микрокапсулировании, адсорбции из растворов, получении волокон, пленок, мембран. Исследования фазовых равновесий необходимы для развития теории растворов, так как дают возможность экспериментально проверять теоретические положения. Поэтому естественно, что вопросу фазовых равновесий уделяется большое внимание [51–73]. Фазовые диаграммы дают полную информацию о взаимной растворимости компонентов. Именно в этом заключается их непреходящая ценность.

Жидкокристаллическое состояние — это термодинамически устойчивое фазовое состояние, при котором вещество сохраняет постоянство анизотропии физических свойств, присущей твердым кристаллам, и текучесть, характерную для жидкостей [74]. Основной причиной перехода вещества в ЖК состояние является асимметричное строение молекул. В 1956–1958 гг. Робинсон [75, 76] обнаружил, что поли- $\gamma$ -бензил-*L*-глутамат может образовывать жидкие кристаллы в концентрированных растворах в хлороформе, метилхлориде, трихлорэтаноле, диоксане, *m*-крезоле.

Выделяют три типа жидких кристаллов: нематический, смектический и холестерический. В нематических ЖК наблюдается одномерное упорядочение молекул, т. е. наличие порядка только вдоль одного направления — директора. Более упорядоченными, чем нематические жидкие кристаллы, являются холестерические ЖК. Они представляют собой в структурном отношении сочетание параллельных нематических слоев, причем направление осей молекул в каждом последующем слое повернуто на определенный угол по отношению к направлению осей в предыдущем слое. Таким образом возникает своеобразная спираль, шаг которой может иметь размеры в несколько сотен нанометров. Наиболее упорядоченными являются смектиче-

ские жидкие кристаллы. Они представляют собой как бы двумерные кристаллы: молекулы располагаются послойно.

Первая молекулярная теория нематического упорядочения была предложена Онзагером в 1949 г. [77] для раствора цилиндрических длинных жестких стержней длиной  $L$  и диаметром  $d$  ( $L \gg d$ ). Он показал, что: ориентационное упорядочение в растворе длинных жестких стержней является фазовым переходом первого рода, происходящим при малой объемной доле стержней в растворе ( $\varphi_2 \sim d/L < 1$ ); при  $\varphi_2 < \varphi_{2i}$  раствор является изотропным, при  $\varphi_2 > \varphi_{2a}$  он анизотропен, а при  $\varphi_{2i} < \varphi_2 < \varphi_{2a}$  в растворе сосуществуют изотропная и анизотропная фазы, причем

$$\varphi_{2i} = 3,34(d/L); \quad \varphi_{2a} = 4,49(d/L).$$

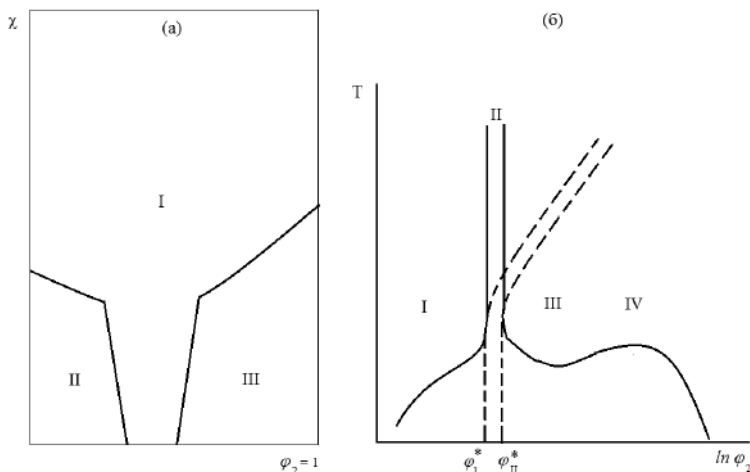
Однако наиболее распространенной теорией, описывающей ЖК упорядочение в растворах полимеров, является теория Флори [78]. В 1956 г. он предложил вид фазовой диаграммы для системы «жесткоцепный полимер — растворитель» (рис. 2а) и выражение для критической объемной доли полимера  $\varphi_2^*$ , при которой возникает ЖК фаза при  $x > 10$ , где  $x$  — степень асимметрии молекулы ( $x = L/d$ ,  $L$  — длина молекулы;  $d$  — диаметр молекулы):

$$\varphi_2^* \cong \frac{8}{x} \left( 1 - \frac{2}{x} \right).$$

Для границ области сосуществования изотропной и анизотропной фаз при  $x \geq 200$  Флори нашел:  $\varphi_i = 8/x$ ,  $\varphi_a = 12,5/x$ . Поскольку для систем, расслаивающихся при охлаждении, величина  $\chi$  обратно пропорциональна температуре [55, 64], то в координатах  $T = f(\varphi_2)$  диаграмма состояния системы «жесткоцепной полимер — растворитель» выглядит по-другому (см. рис. 2б).

Позже были экспериментально построены фазовые диаграммы, подтверждающие теорию Флори, для систем: ПБГ — ДМФА [79, 80] поликарбобензоксизин — ДМФА [81, 82], ПБА — ДМАА (+ 3% масс. LiCl) [83], ПФТА — 98%-ная  $H_2SO_4$  [84], поли-*n*-фенилен-терефталамид —  $H_2SO_4$  [3, 85], ПБГ — бензиловый спирт [86], ПБА — ДМАА [87], ПФТА —  $H_2SO_4$  — вода [88], ПБГ — *m*-крезол [89], сополимер парафенилендиамина с терефталевой кислотой —  $H_2SO_4$  и сополимер парафенилендиамина с 4,4'-(дифенилдикарбоновой кислоты) —  $H_2SO_4$  [90], ПБГ — дихлоруксусная кислота [91], полигексизиоцианат — тетрахлорэтан и поли(50% бутил- + 50% *n*-анизол-3-пропил)изоцианат — тетрахлорэтан [92], сополимер *n*-фенилен-

терефталамида и бензимидазола —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [93], поли-*n*-бензамид — ДМАА —  $\text{LiCl}$  [94].



**Рис. 2**

Теоретическая диаграмма состояния системы  
«жесткоцепной полимер — растворитель»:

I — область распада на изотропную и анизотропную фазы, II — изотропный раствор, III — анизотропный раствор (а); фазовая диаграмма по Флори:  $\varphi_1^*$  и  $\varphi_2^*$  — первая и вторая критические концентрации, I — область изотропного раствора; II — коридор: в равновесии находятся разбавленные изотропная и анизотропная фазы примерно одинаковой концентрации; III — сплошная анизотропная фаза; IV — гипотетическая сплошная анизотропная фаза иной структуры, чем III; пунктирная кривая — отклонение от теории, обусловленное влиянием температуры на состав фаз (б).

В работе [95] исследован фазовый переход водной системы поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) после комбинированного электромагнитного воздействия, которое приводит к уменьшению температурного диапазона фазового перехода. Этот эффект авторы [95] интерпретируют как результат усиления межмолекулярной ассоциации молекул воды, находящихся вблизи полимера, или как усиление гидрофобного взаимодействия между «собственными» и «чужими» звеньями макромолекул. В работах [96–98] объектами исследования явились растворы фракций ПБГ разной молекулярной массы  $M$ . Авторы показали методом ЯМР, что максимальная ориентация моле-

кул растворителя наблюдается в растворе низкомолекулярной фракции ( $M = 5 \times 10^4$ ).

В постоянном магнитном поле с  $H = 1120$  кА/м полная ориентация ЖК растворов ПБА в ДМАА с 3% LiCl и ПФТА в серной кислоте достигается за 30 минут [3]. Конечное состояние регистрируется как визуально (раствор становится прозрачным вдоль силовых линий магнитного поля и непрозрачным поперек этих линий), так и по спектрам ЯМР растворителей. При этом в серной кислоте растворы ПБА молекулярно дисперсны, а в ДМФА существуют ассоциаты молекул. Ориентация растворов ПБА в магнитном поле протекает путем кооперативного перемещения макромолекул объемами, размеры которых составляют несколько десятых долей миллиметра. Можно говорить о магнитных доменах в жидких кристаллах ПБА размеров  $10^{-2} - 10^{-3}$  см.

Ведя речь о полимерных ЖК системах, важно упомянуть работы, касающиеся исследований ЖК состояния целлюлозы и ее производных [1]. ЖК состояние в растворах и расплавах ряда производных целлюлозы было обнаружено и изучено еще в 1970–1980-е гг. [1, 99–113]. Молекулы целлюлозы и ее производных имеют 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, следовательно, способны упорядочиваться и образовывать жидкие кристаллы холестерического типа. Если при растворении внутримолекулярные Н-связи разрушаются, то цепи становятся гибкими и, как следствие, перестают упорядочиваться. Потому для реализации ЖК состояния растворов целлюлозы и ее производных используют растворители, которые разрывают только межмолекулярные Н-связи (ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксан, хлорированные углеводороды). Фазовые диаграммы растворов производных целлюлозы построены для систем: трикарбанилат целлюлозы — метилэтилкетон [99], ГПЦ — вода [100, 101], этилцеллюлоза — ДМАА [115], ГПЦ — ДМАА [115], ГПЦ — этанол, ГПЦ — уксусная кислота, ГПЦ — ДМАА, ЦЭЦ — ДМАА, ГЭЦ — ДМФА, ГЭЦ — вода [116–119].

На кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета были проведены систематические исследования фазовых жидкокристаллических переходов в растворах эфиров целлюлозы [64, 115–132]. Характеристики эфиров целлюлозы приведены в таблице 1.



Характеристики полимеров

Название полимеров	Сокращенное обозначение	Молекулярная масса, М	Степень замещения, $\alpha$
Гидроксипропилцеллюлоза	ГПЦ 1	$M_w = 0.9 \times 10^5$	3.0
Гидроксипропилцеллюлоза	ГПЦ 2	$M_w = 1.5 \times 10^5$	3.3
Гидроксипропилцеллюлоза	ГПЦ 3	$M_n = 4.5 \times 10^5$	3.0
Гидроксипропилцеллюлоза	ГПЦ 4	$M_w = 1.15 \times 10^6$	3.0
Цианэтилцеллюлоза	ЦЭЦ	$M_w = 0.90 \times 10^5$	2.6
Гидроксиэтилцеллюлоза	ГЭЦ 1	$M_w = 6.2 \times 10^4$	2.5
Гидроксиэтилцеллюлоза	ГЭЦ 2	$M_w = 8.6 \times 10^4$	2.5
Гидроксиэтилцеллюлоза	ГЭЦ 3	$M_n = 1.0 \times 10^5$	2.5
Гидроксиэтилцеллюлоза	ГЭЦ 4	$M_n = 4.5 \times 10^5$	2.5
Этилцеллюлоза	ЭЦ 1	$M_n = 2.6 \times 10^4$	2.6
Этилцеллюлоза	ЭЦ 2	$M_w = 1.56 \times 10^5$	1.5
Цианэтилнитроцеллюлоза	ЦЭНЦ	$[\eta] = 2.79$ дл/г (ДМАА, $T = 298$ К)	0.19
Метилцеллюлоза	МЦ	$M_n = 1.8 \times 10^5$	2.0
Цианэтилгидроксиэтилцеллюлоза	ЦЭГЭЦ	$M_n = 10^5$	2.0
Поли- $\gamma$ -бензил- <i>L</i> -глутамат	ПБГ	$M_n = 2.4 \times 10^5$	—

В магнитном поле построены фазовые диаграммы систем: ГПЦ — этанол, ГПЦ — ДМАА, ГПЦ — вода, ЦЭЦ — ДМАА, ЦЭЦ — ДМФА, ПБГ — ДМФА.

При проведении исследований использовали установку (рис. 3), создающую постоянное магнитное поле с напряженностью  $H$  от 3 до 9 кЭ. В зазор между полюсами магнита помещали прозрачный при повышенной температуре раствор полимера в запаянной ампуле. Вектор напряженности магнитного поля был направлен перпендикулярно слою раствора. Раствор охлаждали и фиксировали температуру начала появления опалесценции, свидетельствующую о возникновении ЖК состояния.

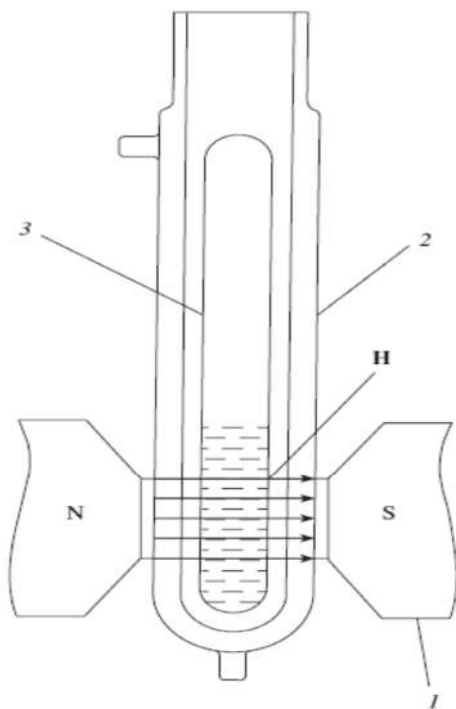
Результаты представлены на рисунках 4 и 5.

Видно, что магнитное поле повышает температуру образования ЖК фазы. Согласно приведенным выше данным, это может быть вызвано фазовым переходом холестерический ЖК  $\rightarrow$  нематический ЖК. Повышенная температура сохраняется в течение многих часов после прекращения воздействия магнитного поля. Следовательно, системы «эфир целлюлозы — растворители» являются «системами с памятью». Со временем повышенная магнитным полем температура фазового ЖК перехода понижается до исходного значения (до воздей-

ствия поля). Чем выше температура термостатирования растворов, тем сильнее тепловое движение и быстрее процесс восстановления исходной структуры растворов. По этим данным были рассчитаны времена релаксации  $\tau$  процесса обратного перехода «нематический ЖК — холестерический ЖК» в растворах после прекращения воздействия магнитного поля с использованием уравнения

$$\Delta T = \Delta T^0 e^{-t/\tau},$$

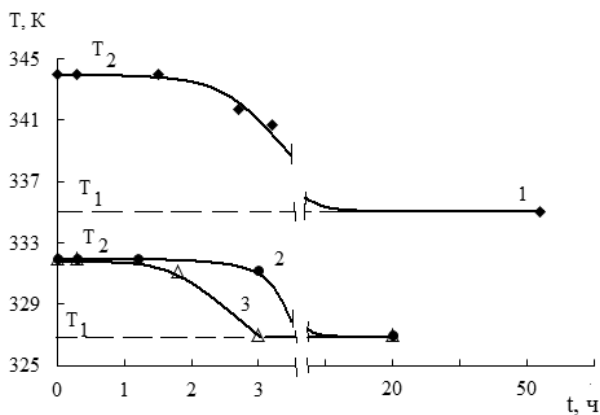
где  $\Delta T^0$  и  $\Delta T$  — разность температур фазового ЖК перехода в магнитном поле и в его отсутствие при  $t = 0$  ( $\Delta T^0$ ) и при разных временах  $t$  после выключения магнитного поля ( $\Delta T$ ) соответственно. Рассчитанные величины  $\tau$  приведены в таблице 2.



**Рис. 3**

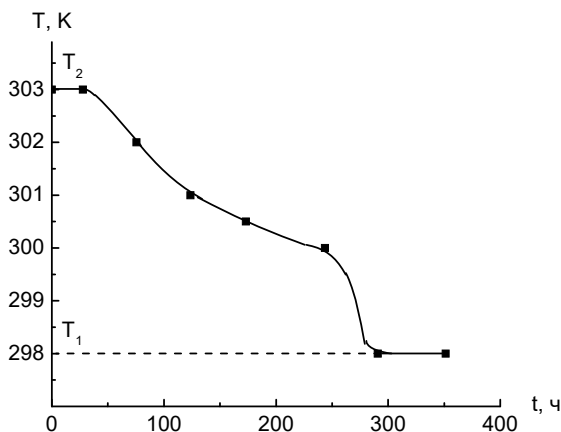
Схема магнитной установки:

*1* — наконечники электромагнита, *2* — термостатирующая рубашка, *3* — ампула с раствором. *H* — вектор напряженности магнитного поля.



**Рис. 4**

Временные зависимости  $T_\Phi$  растворов: ГПЦ-3 в ДМАА ( $\omega_2=0,51$ ) (1) и ЦЭЦ в ДМАА ( $\omega_2=0,48$ ) (2, 3) после обработки магнитным полем с  $H=7$  кЭ.  $T_1 = T_\Phi$  при  $H=0$  кЭ,  $T_2 = T_\Phi$  при  $H=7$  кЭ. Температуры термостатирования: 370 К (1 и 3), 298 К (2)



**Рис. 5**

Временная зависимость  $T_\Phi$  раствора ГПЦ-1 в воде ( $\omega_2=0,535$ ) после обработки магнитным полем с  $H=5$  кЭ.  $T_1 = T_\Phi$  при  $H=0$  кЭ,  $T_2 = T_\Phi$  при  $H=5$  кЭ.  $T=298$  К

**Величины  $\tau$  процесса перехода  
«нематический ЖК — холестерический ЖК»**

Система	$T, K$	$\tau, ч$
ГПЦ-3 — ДМАА ( $\omega_2 = 0,51$ )	298	18
ЦЭЦ — ДМАА ( $\omega_2 = 0,48$ )	298	11
	370	8
ГПЦ-1 — вода ( $\omega_2 = 0,54$ )	298	260

Полученные данные были использованы для оценки величины теплоты активации ( $\Delta H$ ) процесса перехода «нематический ЖК — холестерический ЖК» в растворах после прекращения воздействия магнитного поля с использованием уравнения

$$\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right),$$

где  $R$  — газовая постоянная. Рассчитанная величина  $\Delta H$  составила  $\sim 4$  кДж/моль, что по порядку величины согласуется с литературными данными об энтальпии перехода «нематический ЖК — холестерический ЖК» [74].

Пограничные кривые систем «эфирь целлюлозы — растворители», определенные в магнитном поле, представлены на рисунках 6–10 (I — область изотропных растворов, II — область анизотропных растворов).

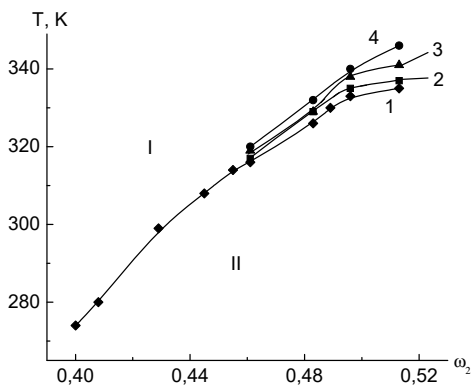
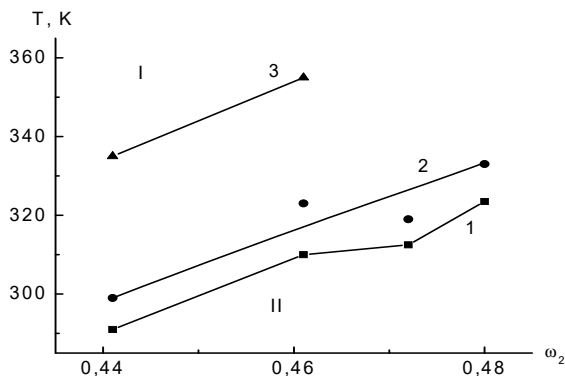


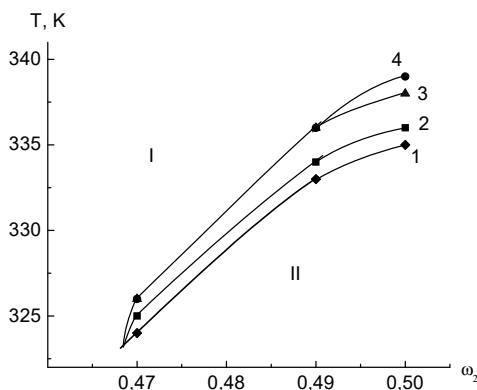
Рис. 6

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



**Рис. 7**

Пограничные кривые системы ГПЦ-1 — этанол.  $H = 0$  (1), 3 (2) и 5 (3) кЭ



**Рис. 8**

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

Из приведенных рисунков следует, что магнитное поле вызывает смещение пограничных кривых в область более высоких температур. Это приводит к расширению анизотропной (II) и сужению изотропной (I) областей, а в случае системы ГПЦ-1 — вода — к сужению области аморфного расслаивания. Обнаруженные эффекты обусловлены изменением ориентации макромолекул в магнитном поле [3, 47–50].

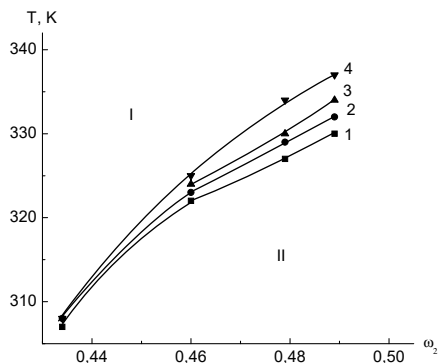


Рис. 9

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

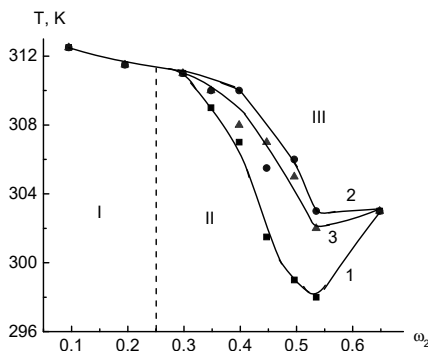


Рис. 10

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

Смещение пограничных кривых изученных систем зависит от напряженности магнитного поля и концентрации полимера, что детально рассмотрено ниже.

## 2.2. Влияние напряженности магнитного поля на фазовые переходы

На рисунке 11 приведены графики зависимости  $\Delta T$  от величины напряженности магнитного поля ( $H$ ) для различных систем «эфир целлюлозы — растворители» ( $\Delta T$  — разность между температурой фазового ЖК перехода в магнитном поле и в его отсутствие).

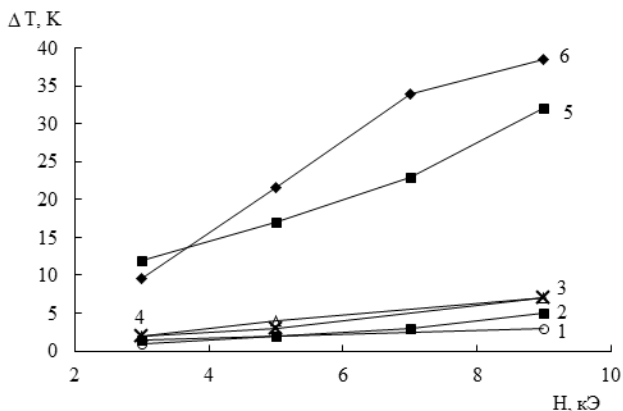


Рис. 11

Зависимости величин  $\Delta T$  от  $H$  для систем: ЦЭЦ — ДМАА (1, 3, 4) и ГПЦ-1 — ДМАА (2, 5, 6):  $\omega_2 = 0.46$  (1), 0.48 (3), 0.49 (4), 0.49 (6), 0.52 (5) и 0.55 (2)

Аналогичная зависимость обнаружена и для систем ЦЭЦ — ДМФА, ГПЦ3 — ДМАА и ГПЦ-1 — этанол. Наблюдается одна и та же закономерность: чем больше напряженность магнитного поля, тем в большей степени ориентируются макромолекулы и тем выше температура фазового ЖК перехода. Для системы ГПЦ-1 — вода наблюдается обратная картина: чем выше  $H$ , тем меньше  $\Delta T$ . Вероятно, это обусловлено спецификой растворителя и другим типом фазового перехода при нагревании.

### 2.3. Влияние концентрации полимера на фазовые переходы в магнитном поле

На рисунках 12–15 приведены зависимости  $\Delta T$  от массовой доли полимера  $\omega_2$  для различных систем.

При анализе влияния концентрации растворов на величину  $\Delta T$  следует учитывать два фактора: 1) рост концентрации приводит к увеличению числа макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, что должно приводить к увеличению температуры фазового ЖК перехода; 2) увеличение концентрации полимера в растворе вызывает увеличение межцепного взаимодействия, что приводит к росту вязкости, препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние магнитного поля. В целом зависимость  $\Delta T$  от

концентрации должна описываться, по-видимому, кривой с максимумом, как для системы ГПЦ-1 — вода.

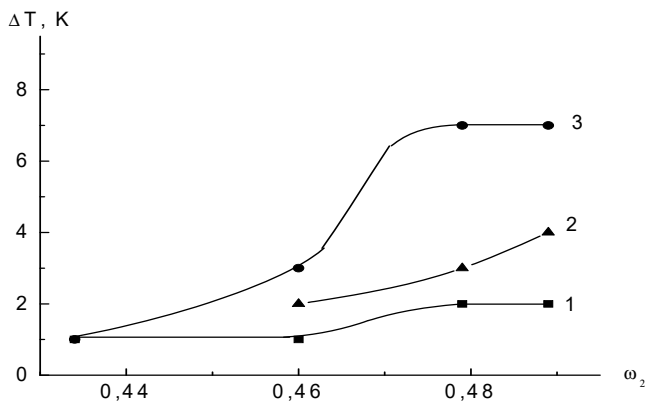


Рис. 12

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ЦЭЦ — ДМАА.  
 $H = 3$  (1), 5 (2) и 9 (3) кЭ

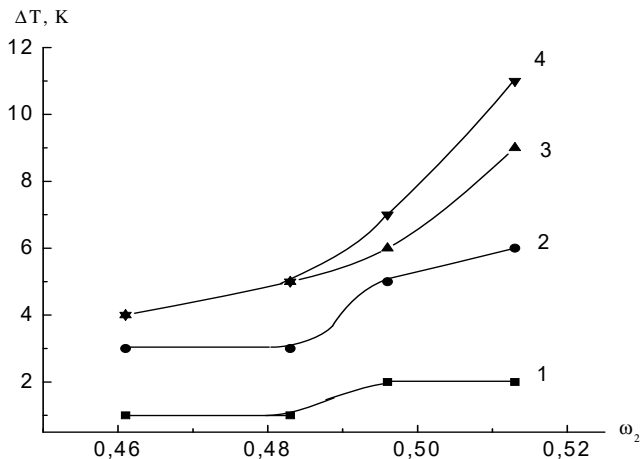
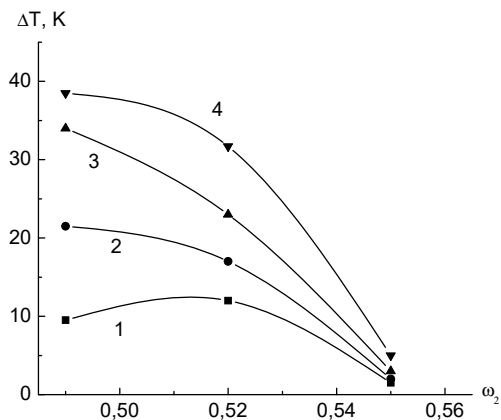


Рис. 13

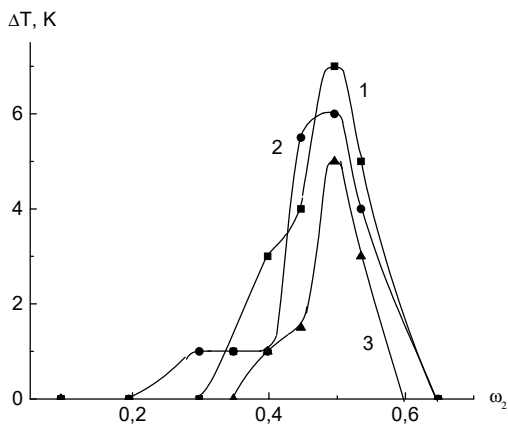
Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ГПЦ-3 — ДМАА.  
 $H = 3$  (1), 5 (2), 7 (3) и 9 (4) кЭ





**Рис. 14**

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ГПЦ-1 — ДМАА.  
 $H = 3$  (1), 5 (2), 7 (3) и 9 (4) кЭ



**Рис. 15**

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ГПЦ-1 — вода.  
 $H = 5$  (1), 9 (2) и 13 (3) кЭ

При анализе влияния концентрации растворов на величину  $\Delta T$  следует учитывать два фактора: 1) рост концентрации приводит к увеличению числа макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, что должно приводить к увеличению температуры фазово-

го ЖК перехода; 2) увеличение концентрации полимера в растворе вызывает увеличение межцепного взаимодействия, что приводит к росту вязкости, препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние магнитного поля. В целом зависимость  $\Delta T$  от концентрации должна описываться, по-видимому, кривой с максимумом, как для системы ГПЦ-1 — вода.

Следует отметить, что для растворов образца ГПЦ-1 с меньшей молекулярной массой величина  $\Delta T$  существенно больше (рис. 13, 14). Это свидетельствует о том, что молекулы меньших размеров лучше ориентируются в магнитном поле, что согласуется с литературными данными [97, 98].

## 2.4. Энергия магнитного поля, запасаемая растворами

Как следует из приведенных выше данных, образующиеся в растворах производных целлюлозы жидкие кристаллы холестерического типа [1] под действием магнитного поля могут превращаться в вынужденные нематические [1]. При этом переход имеет пороговый характер с критической напряженностью магнитного поля  $H_{\text{крит}} \sim 10^3$  Э. Для расчета энергии  $E$ , запасаемой единицей объема раствора в магнитном поле, были определены величины магнитной восприимчивости  $\chi$  ряда систем. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Магнитные восприимчивости систем

Система	$-\chi \cdot 10^7$
ГПЦ-1	18.1
ГПЦ-1 — ДМАА ( $\omega_2 = 0.5$ )	6.9
ГПЦ-1 — вода ( $\omega_2 = 0.5$ )	3.4
ГПЦ-1 — $\text{CH}_3\text{COOH}$ ( $\omega_2 = 0.3$ )	71.3
ЦЭЦ	5.3
ЦЭЦ — ДМАА ( $\omega_2 = 0.5$ )	6.7
ПБГ	78.8
ПБГ — ДМФА ( $\omega_2 = 0.4$ )	2.3

Все определенные значения  $\chi$  отрицательны. Следовательно, изученные системы проявляют диамагнитные свойства. Величину  $E$  рассчитывали по уравнению

$$E = -\chi H^2,$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля.

Было обнаружено, что зависимости  $\Delta T$  от  $\ln E$  для систем: ГПЦ-1 — ДМАА, ГПЦ-3 — ДМАА, ЦЭЦ — ДМАА, ПБГ — ДМФА описываются прямыми линиями (рис. 16, 17).

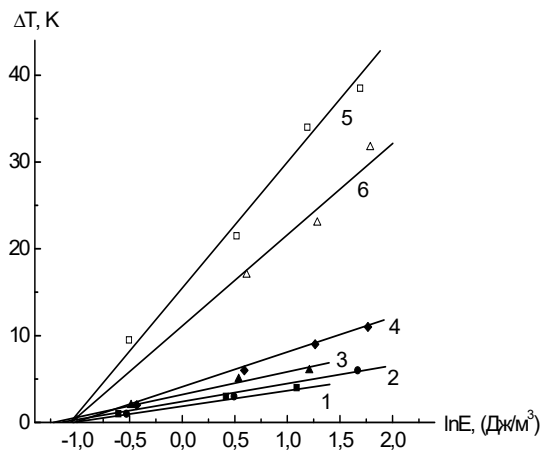


Рис. 16

Зависимость  $\Delta T$  от  $\ln E$  для систем ГПЦ-3 — ДМАА:  $\omega_2 = 0.46$  (1), 0.48 (2), 0.50 (3) и 0.51 (4); ГПЦ-1 — ДМАА:  $\omega_2 = 0.49$  (5) и 0.52 (6)

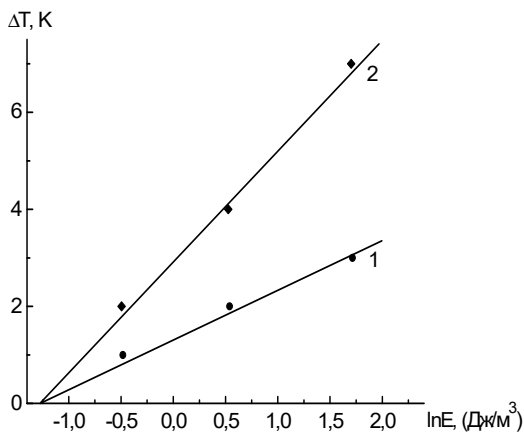


Рис. 17

Зависимость  $\Delta T$  от  $\ln E$  для системы ЦЭЦ — ДМАА:  $\omega_2 = 0.46$  (1) и 0.49 (2)

Аналогичная зависимость обнаружена и для системы ПБГ — ДМФА.

Из рисунка 16 отчетливо следует, что чем меньше размер молекул ГПЦ, тем сильнее они ориентируются в магнитном поле и  $\Delta T$  больше. При этом прямые зависимости  $\Delta T$  от  $\ln E$  пересекают ось абсцисс практически в одной точке, т. е. изменение температуры образования ЖК фазы в растворах начинается с некоторого значения энергии  $E_0$ . Следовательно, влияние магнитного поля на фазовые ЖК переходы в растворах эфиров целлюлозы действительно имеет пороговый характер, т. е. проявляется при напряженности магнитного поля выше критического значения  $H_{\text{крит}}$ . Рассчитанные значения  $H_{\text{крит}}$ , приведенные в таблице 4, согласуются с литературными данными [1] о величине  $H_{\text{крит}}$  магнитного поля, необходимой для изменения типа жидкого кристалла с холестерического на нематический.

Таблица 4

**Результаты определения  $E_0$  и  $H_{\text{крит}}$  для систем ГПЦ — ДМАА, ЦЭЦ — ДМАА и ПБГ — ДМФА**

Система	$E_0$ , Дж/м <sup>3</sup>	$H_{\text{крит}}$ , кЭ
ГПЦ — ДМАА	0.34	2.2
ЦЭЦ — ДМАА	0.28	2.0
ПБГ — ДМФА	0.12	2.3

Для описания этих экспериментальных данных в работе [123] были предложены следующие уравнения:

$$\Delta T = \alpha \ln \left( \frac{E}{E_0} \right),$$

$$T_{\phi}(H > H_{\text{крит}}) = T_{\phi(H=0)} + \beta \ln \left( \frac{H}{H_{\text{крит}}} \right),$$

где  $T_{\phi}(H > H_{\text{крит}})$  — температура фазового ЖК перехода в магнитном поле с напряженностью больше критической;  $T_{\phi(H=0)}$  — температура фазового ЖК перехода в отсутствие магнитного поля;  $\beta = f(\omega_2, M)$  — коэффициент, зависящий от концентрации и природы полимера. Таким образом, при наложении магнитного поля в изученных системах изменяется тип жидкого кристалла с холестерического на нематический, что и приводит к изменению фазовых диаграмм.

Фазовому переходу всегда предшествует самоорганизация макромолекул. Этот процесс усиливается при наложении на полимерные системы внешних полей (магнитного, механического, электрического) [123]. В следующем разделе рассмотрено влияние магнитного поля на самоорганизацию макромолекул в жидкокристаллических растворах.

# ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

## 3.1. Общие положения

Под структурой системы принято понимать взаимное расположение в пространстве ее структурных элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними [133]. Взаимное расположение химически связанных атомов представляет собой структуру или конфигурацию молекул. Взаимное расположение молекул вещества составляет его надмолекулярную организацию (НМО). В отличие от низкомолекулярных веществ, в полимерах существуют два типа структурных элементов: звено и цепь. Пространственное расположение звеньев определяет конформацию макромолекул. Пространственное расположение макромолекул определяет НМО.

В зависимости от химического строения макромолекулы обладают разной гибкостью (жесткостью) цепи, что проявляется в разных значениях сегмента Куна  $A$ . Величина  $A$  может изменяться от 1.0–2.0 нм для типичных гибкоцепных полимеров (полиэтиленоксид, полидиметилсилоксан, полиэтилен, полистирол и др.) до 200–250 нм (спиральные полипептиды, пара-замещенные ароматические полиамиды) [134]. При этом конформация макромолекул с увеличением жесткости цепи изменяется от конформации гауссова клубка до слабоизогнутого стержня (в области не слишком больших молекулярных масс полимера). Однако в предельном случае очень больших  $M$  макромолекулы даже жесткоцепных полимеров могут сворачиваться в клубки подобно гибким полимерным цепям [135].

К умеренно жесткоцепным полимерам относятся эфиры целлюлозы, молекулярные цепи которых построены из глюкозидных циклов. Теоретические расчеты конформаций полисахаридов [136], а также экспериментальные исследования конформационных свойств этилцеллюлозы [137], нитрата [138] и карбонилата целлюлозы [139, 140] различными методами (диффузия, вязкость, светорассеяние, ДЛП) показали, что длины их сегментов на порядок выше, чем для обычных гибкоцепных полимеров и лежат в пределах 20–30 нм.

Наиболее жесткоцепными ароматическими полиамидами являются: поли- $n$ -бензамид  $(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)_n$  и его аналог — поли- $n$ -фенилентерефталамид  $(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)_n$ . Цветковым с сотр. [141–145] показано, что уникально высокая равновесная жест-

кость макромолекул пара-ароматических полиамидов обусловлена как пара-положением фенильных циклов, так и трансструктурой амидной связи. Аналогичные результаты показаны в работах [146–152].

К жесткоцепным полимерам относят также нуклеиновые кислоты, природные полипептиды и их синтетические аналоги. Повышенная жесткость макромолекул таких полимеров вызвана вторичной структурой, т. е. образованием вытянутой конформации жесткой спирали, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями. Так, Доти, Бредбери, Хольтцер в серии работ [153–156] обнаружили, что молекулы ПБГ в растворах имеют конформацию  $\alpha$ -спирали. В работах Янга [157], Бенуа [158], Цветкова с сотр. [159–161] установлено, что макромолекулы ПБГ в спиральной конформации имеют высокую равновесную жесткость (сегмент Куна равен  $200 \pm 20$  нм). В некоторых растворителях, например в дихлоруксусной кислоте (ДХУК), внутримолекулярные водородные связи, стабилизирующие спираль, разрушаются и осуществляется переход к клубкообразной, свернутой конформации. Переход «спираль — клубок» носит кооперативный характер и может происходить при изменении полярности, ионной силы и состава растворителя, температуры [155, 162].

Впервые влияние природы растворителя на конформацию ряда виниловых полимеров было продемонстрировано Фрисман и Дадиваняном [163], которые обнаружили для полиизобутилена, поливинилацетата, поливинилхлорида в различных растворителях разную сегментную анизотропию. Этот экспериментальный факт авторы объяснили различием в степени ориентационного порядка в расположении молекул растворителя относительно звеньев полимера. В дальнейшем влияние термодинамического качества растворителя на величину сегмента Куна было показано в работах Цветкова с сотр. для производных целлюлозы [164], Эскина с сотр. для полибутилизоцианата [165] и для других полимеров [166].

Первые исследования структуры разбавленных растворов ПБГ в широком круге растворителей были проведены в работах Доти, Бредбери и Хольтцера [154]. Все исследованные растворители были разделены на три группы: 1) ароматические и хлорированные углеводороды; 2) диметилформамид, *m*-крезол, пиридин; 3) дихлор- и трифторуксусная кислота. Растворы в растворителях первого типа характеризуются очень большой вязкостью, аномально высокими значениями вискозиметрической константы Хаггинса  $k_x$ , плохо воспроизводимыми значениями  $[\eta]$  и  $M$ . В растворах в этих растворителях сохраняется спиральная конформация ПБГ и авторы связывают

все перечисленные свойства с процессами ассоциации спиральных макромолекул. При этом разбавленные растворы ПБГ в бензоле и толуоле ( $c < 1\%$ ) стабильны лишь при повышенных температурах, а при охлаждении наблюдается гелеобразование.

В растворителях группы ДМФА макромолекулы ПБГ также имеют конформацию спирали, однако процессов ассоциации и агрегации не наблюдается. Следовательно, в растворителях этого типа энергия взаимодействия «полимер — растворитель» достаточна для того, чтобы перевести полимер в молекулярно-дисперсное состояние, но недостаточна для разрушения внутримолекулярных водородных связей, стабилизирующих  $\alpha$ -спираль ПБГ. И, наконец, в очень полярных растворителях, типа дихлоруксусной кислоты, макромолекулы в результате разрушения внутримолекулярных Н-связей имеют конформацию гауссового клубка.

Позднее, в работах Кихары [167], Гупты, Страциела, Маршала [168] и Сакамото [169], методами диэлектрической релаксации, вискозиметрии, светорассеяния, осмометрии были изучены строение ассоциатов макромолекул ПБГ и степень ассоциации в различных растворителях. Показано, что в соответствии с данными работы [154] степень ассоциации уменьшается с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя и наблюдается изменение типа ассоциации. Волинский и Бакеев [170] при изучении системы ПБГ — ДМФА — вода методом электронной микроскопии ( $c_n < 5\%$ ) показали, что поли- $\gamma$ -бензил-*L*-глутамат ассоциирован вплоть до точки осаждения. Ассоциаты имеют различную форму и состоят из фибрилл толщиной 5–10 нм и длиной более 100 нм. С увеличением содержания осадителя размеры агрегатов возрастают.

Более концентрированные растворы ПБГ были изучены в основном в спирализующих растворителях, в которых полимеры растворяются с сохранением спиральной конформации макромолекул. Эти растворы при достаточно больших концентрациях  $\phi_2 \sim 0,07 - 0,2$  (в зависимости от  $M$  полимера) распадаются на изотропную и анизотропную фазы. Робинсоном [75, 76] показано, что упорядоченная фаза отделяется вначале в виде сферолитов, дающих картину темного мальтийского креста, которые при понижении температуры или увеличении содержания полимера растут и сливаются друг с другом. Поляризационно-оптические эффекты, наблюдавшиеся Робинсоном в анизотропном растворе ПБГ, позволили автору отнести системы ПБГ — спирализующий растворитель (ДМФА, *m*-крезол, диоксан и др.) к лиотропным жидким кристаллам (ЖК) холестерического типа.



В работах [172, 173] описаны стадии развития различных уровней надмолекулярной организации анизотропных растворов ПБГ в диоксане ( $\varphi_2 = 0.12$ ). Свежеприготовленный раствор в скрещенных поляроидах не пропускает и не рассеивает свет. Через 3–4 ч возникает неупорядоченное рассеяние в виде дифракционного пятна, что авторы объясняют образованием в растворе некоторых простейших анизотропных структур — агрегатов  $\alpha$ -спиралей. Через 6–8 ч структурные элементы агрегируют, образуя жидкие сферолиты, которые затем сливаются в сплошные анизотропные области. Последней стадией процесса структурообразования является «сборка» холестерической структуры с появлением дальнего ориентационного порядка.

Шаг холестерической спирали  $p$  в анизотропных растворах ПБГ зависит от природы растворителя. Так, Робинсон [75] показал, что для растворов поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата с  $\varphi_2 \sim 0.2$  значение  $p$  составляет: 100 мкм в  $\text{CHCl}_3$ , 40 мкм в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 7 мкм в  $m$ -крезоле. Позже было обнаружено [43] уменьшение шага спирали при увеличении концентрации и понижении температуры.

Для растворов ПБГ в деспирализующих растворителях показано, что при увеличении концентрации ПБГ, например в дихлоруксусной кислоте, происходит изотермический переход «клубок — спираль», в результате чего образуется жидкокристаллическая фаза холестерического типа [174]. В работе [175] также был обнаружен переход «клубок — спираль» для водных растворов Na-соли полиглутаминовой кислоты в области  $\varphi_2 = 0,4 - 0,7$  с образованием лиотропных жидких кристаллов. Теоретически это явление было рассмотрено Пинкусом и де Женом [176], а также в работе [177]. Цветковым с сотр. [141] методом магнитного двойного лучепреломления показано, что даже в разбавленных растворах поли- $n$ -бензамида в амидно-солевом растворителе (ДМАА + 3% масс. LiCl) имеет место ассоциация, в то время как растворы в 96%-ной серной кислоте являются молекулярно-дисперсными. Более подробно структура разбавленных растворов поли- $n$ -бензамида (ПБА) и поли- $n$ -фенилентерефталамида (ПФТА) была изучена в работе [178]. Было установлено, что в сильных минеральных кислотах (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{HSO}_3$ ,  $\text{ClHSO}_3$ ,  $\text{FHSO}_3$ ) молекулярные параметры (сегмент Куна, персистентная длина) уменьшаются с увеличением ионной силы растворителя. В работах Берда и Смита [179], Лавренко и Окатовой [180] установлено, что растворяющая способность и размеры макромолекул ароматических полиамидов (ПБА, ПФТА) зависят от концентрации серной кислоты.

Детально изучена структура концентрированных жидкокристаллических растворов ароматических жесткоцепных полиамидов с *пара*-расположением амидных групп. Результаты этих исследований подробно изложены в монографиях [3, 181] и обзоре [182]. Так же, как и для полипептидов, в спирализующих растворителях растворы жесткоцепных пара-замещенных ароматических полиамидов при определенной концентрации полимера переходят в анизотропное состояние. При этом, согласно поляризационно-микроскопическим наблюдениям [183, 184] и рентгенографическим данным [185], жидкие кристаллы поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерифталамида на молекулярном и надмолекулярном уровнях относят к нематическому типу с гексагональной упаковкой макромолекул в жидкокристаллических доменах, тогда как на уровне мономерных звеньев — порядок смектический (слоевой).

В работах Папкова, Иовлевой, Куличихина и др. [186–189] для систем ПБА —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ПФТА —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  было обнаружено образование кристаллосольватов. Авторы объяснили это явление донорно-акцепторными взаимодействиями между полимером и растворителем.

Сильные специфические взаимодействия (водородные связи,  $\pi$ -комплексы) [189–193], характерные для растворов пара-замещенных ароматических полимеров, должны играть важную роль не только в образовании флуктуационной сетки в изотропных растворах, но и в образовании и стабильности ЖК фазы. При достижении критической концентрации, отвечающей переходу в ЖК состояние, статистическая флуктуационная сетка реорганизуется в систему упорядоченных областей с параллельной укладкой макромолекул пара-замещенных ароматических полиамидов, что, по мнению Папкова и Куличихина [3], должно привести к усилению взаимодействия «полимер — полимер». Действительно, как показано в работах [194, 195], методом ЯМР при переходе в упорядоченное состояние степень сольватации молекул ПБА и ПФТА растворителем снижается. На усиление взаимодействий «полимер — полимер» и освобождение вследствие этого части молекул растворителя при образовании ЖК фазы указывают данные по концентрационной зависимости поверхностного натяжения [196].

В работе [197] методом светорассеяния определены образующиеся в водных растворах размеры ассоциатов жесткоцепных молекул полидифениленсульфоталида. Авторы полагают, что движущей силой агрегации является взаимодействие гидрофобных фрагментов макромолекул, имеющих повышенную жесткость из-за наличия бифениленовых групп. В итоге образуются наноразмерные ассоциаты

примерно из 20 макромолекул с диаметром  $\sim 20$  нм и плотным гидрофобным ядром, близким по упаковке к глобулярному состоянию. Такие ассоциаты являются исходными единичными блоками, способными образовывать более крупные частицы уже коллоидного размера с диаметром 215–455 нм.

В работе [91] методом светорассеяния изучена структура концентрированных растворов ПБГ в ДМФА и дихлоруксусной кислоте и растворов поли-*n*-фенилентерефталамида в 99%-ной серной кислоте. Показано, что в изученных системах переходу в ЖК состояние предшествует интенсивное структурообразование, происходящее в изотропном растворе, проявляющееся в увеличении флуктуаций концентраций. При этом авторы полагают, что такой переход подготавливается в изотропном растворе только у полимеров, имеющих конформацию стержней или спиралей.

Растворение целлюлозы через образование стабильных или нестабильных производных применяется на практике более 100 лет. Целлюлоза и ее производные являются умеренно жесткоцепными полимерами (сегмент Куна для разных эфиров целлюлозы в различных растворителях изменяется в диапазоне 15–30 нм [1]). При сольватации гидроксильных групп целлюлозы молекулами растворителя, как и при их химическом превращении, исходная сетка межмолекулярных водородных связей разрушается и сольватированные макромолекулы полимера переходят в раствор. Так, хлопковый линтер и бактериальная целлюлоза диспергируют в растворах в металлокомплексных растворителях до отдельных макромолекул в виде их комплексов с металлом [198, 199]. Радиус инерции рассеивающих свет частиц полимера составляет  $\sim 57$  нм [198], что соответствует размеру отдельной макромолекулы. При полном замещении гидроксильных групп может наблюдаться растворимость эфиров целлюлозы на молекулярном уровне. Частично замещенные производные целлюлозы не растворяются до отдельных макромолекул [200–203]. Агрегаты с радиусом 300–3000 нм являются не ассоциатами макромолекул, а остатками первоначальной структуры полимера.

В работе [204] методом светорассеяния изучены разбавленные растворы целлюлозы и гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в этаноле и в ионной жидкости: ацетате 1-этил-3-метилимидазолия. Обнаружено, что в этаноле ГПЦ диспергирована до отдельных макромолекул с  $M=1,6 \times 10^5$  и радиусом инерции макромолекул 74 нм. Авторы полагают, что макромолекулы в этанольных растворах имеют продолговатую форму. В растворах в ионной жидкости масса частиц ГПЦ в 70 раз

превышает  $M$  полимера, а радиус инерции частиц достигает 188 нм. Масса частиц целлюлозы в растворах в ионной жидкости на порядок больше  $M$ , что свидетельствует о наличии агрегатов в растворах.

В работе [205] авторы, исследуя концентрированные растворы цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) в ТФУК рентгенографическим методом, обнаружили для растворов с концентрацией 21 и 30% рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 12,9–12,5 Å, и два гало, соответствующие средним расстояниям 8 и 4,5 Å. Авторы связывают такой вид дифрактограмм с ЖК структурой концентрированных растворов ЦЭЦ в ТФУК. Для раствора ЦЭЦ в смеси ТФУК/метиленхлорид (МХ) (2:1) при концентрации полимера 23% авторы наблюдали широкие пики со средним межплоскостным расстоянием 4,5 и 13,1 Å. Для твердой ЦЭЦ авторы наблюдали 4 отчетливых пика, соответствующих межплоскостным расстояниям 4,35, 5,01, 6,96 и 8,61 Å. Эти результаты авторы также интерпретируют с точки зрения образования спиральной конформации ЦЭЦ типа  $3_1$  (на один виток приходится три глюкозных остатка).

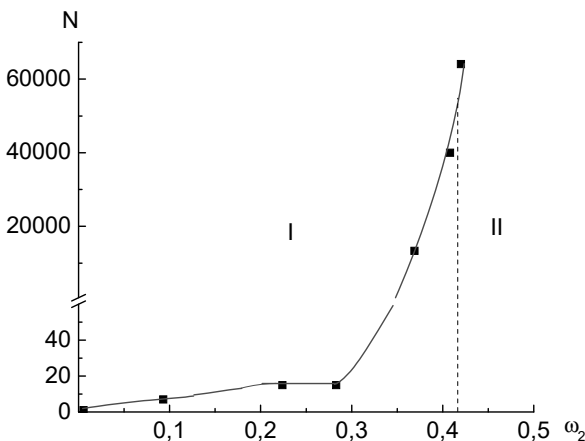


Рис. 18

Зависимость числа макромолекул в НМЧ системы ЦЭЦ — ДМАА при 298 К:

I — изотропная область, II — анизотропная область.

В работах [64, 203] показано, что в системе ЦЭЦ — ДМАА при концентрации полимера  $\omega_2 < 0,35$  молекулы ЦЭЦ находятся в конформации клубка, а при концентрации  $\omega_2 = 0,35$  и большей — в жесткой спиральной конформации. При этом именно спирали образуют

мезофазу. На рисунках 18–21 приведена концентрационная зависимость числа макромолекул ЦЭЦ в супрамолекулярных частицах [203]. Видно, что в диапазоне массовых долей полимера 0.2–0.3 в надмолекулярных частицах (НМЧ) содержится 10–20 макромолекул. Вблизи фазового ЖК перехода НМЧ содержат  $\sim 5 \times 10^4$  макромолекул.

Систематическое исследование структуры и механизма самоорганизации макромолекул эфиров целлюлозы в растворах проведено в работах [64, 119, 120, 122, 202, 203]. В таблице 5 приведены экспериментально определенные средневзвешенные диаметры ( $d_w$ ) рассеивающих свет частиц и рассчитанные по данным о сегментах Куна ( $A$ ) и контурных длинах ( $L$ ) цепей среднеквадратичные расстояния между концами цепей ( $(h^2)^{1/2}$ ).

Таблица 5

**Средневзвешенные диаметры ( $d_w$ ) рассеивающих свет частиц в растворах, контурные длины ( $L$ ) и среднеквадратичные расстояния между концами цепи ( $(h^2)^{1/2}$ ) макромолекул эфиров целлюлозы.  $T = 298 \text{ K}$**

Система ( $\omega_2 = 0.05$ )	$d_w$ , нм	$L$ , нм	$(h^2)^{1/2}$ , нм
ЦЭЦ ( $M = 0.90 \times 10^5$ ) — ДМАА	110	156	60
ЦЭЦ ( $M = 0.90 \times 10^5$ ) — ДМФА	300	156	60
ГПЦ ( $M = 0.95 \times 10^5$ ) — этанол	320	152	64
ГПЦ ( $M = 0.95 \times 10^5$ ) — вода	180	152	64
ГЭЦ ( $M = 4.5 \times 10^5$ ) — вода	280	852	118
ГЭЦ ( $M = 5.9 \times 10^4$ ) — вода	1780	117	45
ГЭЦ ( $M = 5.9 \times 10^4$ ) — ДМФА	2480	117	45
ГЭЦ ( $M = 8.6 \times 10^4$ ) — ДМФА	1600	163	51
ГЭЦ ( $M = 8.6 \times 10^4$ ) — ДМАА	1800	163	51
ЭЦ ( $M = 1.56 \times 10^4$ ) — ДМАА	580	410	80

Из сопоставления величин  $d_w$  и  $(h^2)^{1/2}$  следует, что при массовой доле полимера  $\omega_2 = 0.05$  рассеивающие свет частицы являются крупными надмолекулярными частицами. Для систем ЦЭЦ ( $M = 0.90 \times 10^5$ ) — ДМАА, ЦЭЦ ( $M = 0.90 \times 10^5$ ) — ДМФА, ГПЦ ( $M = 0.95 \times 10^5$ ) — этанол, ГПЦ ( $M = 0.95 \times 10^5$ ) — вода и ГЭЦ ( $M = 4.5 \times 10^5$ ) — вода было обнаружено, что при концентрации полимера до 5% диаметры рассеивающих свет частиц не превышают 320 нм, для системы ЭЦ ( $M = 1.56 \times 10^4$ ) — ДМАА составляют 580 нм, а для систем ГЭЦ ( $M = 5.9 \times 10^4$ ) — вода, ГЭЦ ( $M = 5.9 \times 10^4$ ) — ДМФА, ГЭЦ ( $M = 8.6 \times 10^4$ ) — ДМФА и ГЭЦ ( $M = 8.6 \times 10^4$ ) — ДМАА варьируются от 1600 до 2480 нм. Исходя из значений  $(h^2)^{1/2}$ , видно, что рассеивающие свет частицы состоят из нескольких макромолекул. В системах на основе ГЭЦ молекулярно-дисперсные растворы не образуются. Крупные рассеивающие свет

частицы являются остатками первоначальной структуры полимера, стабилизированной большим количеством прочных водородных связей между соседними гидроксильными группами. В результате неполного замещения остается некоторая часть этих связей, не разрушенных растворителем, и в растворах наблюдаются агрегаты большого размера.

В работе [198] были определены методом светорассеяния размеры рассеивающих свет частиц. Было показано, что в растворах образцов метилгидроксипропилцеллюлозы и метилгидроксиэтилцеллюлозы с  $M$  от  $10^3$  до  $10^6$  в воде, ацетата целлюлозы в ацетоне среднее число агрегированных молекул в частице в разбавленных растворах возрастает от 10 до  $10^3$ . В разбавленных водных растворах метилцеллюлозы со степенью полимеризации 120 существуют агрегаты, состоящие из 4000 отдельных макромолекул [206]. Методом светорассеяния обнаружены ассоциаты в системе «триацетат целлюлоза (ТАЦ) — хлороформ» [207].

В растворах полимеров задолго до достижения температур фазовых переходов ( $T_f$ ) при приближении к ним наблюдаются изменения оптических, вязкостных, термодинамических и прочих свойств [208–217]. Это свидетельствует о непрерывной перестройке структуры растворов: резко увеличиваются флуктуации концентрации, растут размеры рассеивающих свет частиц, которые являются зародышами новой фазы. Наиболее резкое возрастание размеров частиц наблюдается при образовании ЖК фазы [64, 119, 120, 122, 202, 203].

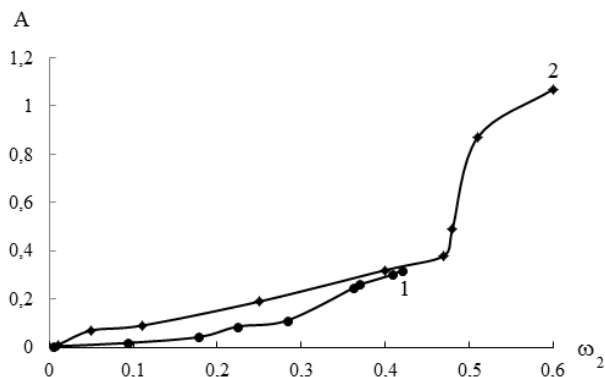


Рис. 19

Концентрационная зависимость оптической плотности для систем ЦЭЦ — ДМАА (1) и ГПЦ-1 — этанол (2)

На рисунках 19, 20 представлены концентрационные зависимости оптической плотности  $A$  (для  $\lambda = 490$  нм при 298 К) растворов эфиров целлюлозы. Пунктирные линии отделяют область изотропных (I) растворов от области анизотропных (II).

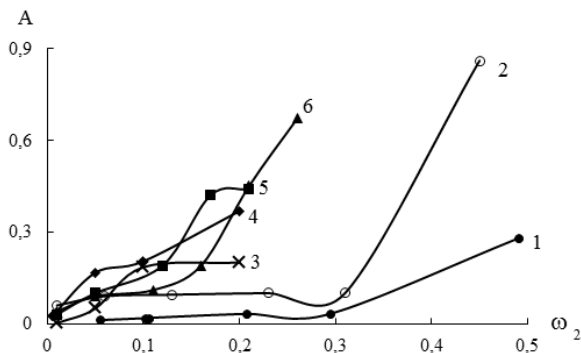


Рис. 20

Концентрационные зависимости оптической плотности для систем  
ГЭЦ-2 — ДМФА (1), ГЭЦ-1 — ДМФА (2), ЭЦ — ДМАА (3),  
ГЭЦ-2 — ДМАА (4), ГЭЦ-1 — вода (5), ГЭЦ-3 — вода (6)

Аналогичные зависимости определены для систем ГПЦ-1 — ЭГ, ГПЦ-2 — этанол, ГПЦ-2 — ДМСО и ЭЦ — ДМФА. ГЭЦ-1 ( $M_w = 4.5 \times 10^5$ ) — вода; ГЭЦ-2 ( $M_w = 6.2 \times 10^4$ ) — вода, ЭЦ ( $M_w = 4.5 \times 10^4$ ) — хлороформ, ЭЦ ( $M_w = 4.5 \times 10^4$ ) — этанол. С увеличением концентрации наблюдается рост оптической плотности систем. Это свидетельствует о процессе структурообразования в системах, что должно проявляться в увеличении размеров рассеивающих свет частиц  $r_w$ . Наиболее резкое возрастание  $A$  наблюдается при образовании ЖК фаз. Резкое возрастание светорассеяния растворов вблизи ЖК перехода наблюдали в работе [91].

Концентрационные зависимости определенных при 298 К методом спектра мутности [218–220] радиусов надмолекулярных частиц приведены на рисунках 21, 22.

Из рисунков 21 и 22, 24, 25 следует, что с увеличением концентрации полимера в изученных растворах размеры рассеивающих свет частиц возрастают. Аналогичные зависимости обнаружены также для систем: ЭЦ ( $M_w = 4.7 \times 10^4$ ) — хлороформ, ЭЦ ( $M_w = 4.7 \times 10^4$ ) — этанол, ГЭЦ-1 ( $M_w = 4.5 \times 10^5$ ) — вода; ГЭЦ-2 ( $M_w = 6.2 \times 10^4$ ) — вода, ГЭЦ-2 — ДМАА (1), ЭЦ — ДМАА, ГЭЦ-1 — вода, ГПЦ-1 — во-

да, ГЭЦ-3 — вода. Очевидно, что эти крупные частицы состоят из большого числа макромолекул, т. е. являются супрамолекулярными.

Следует отметить, что почти для всех систем в определенном диапазоне концентраций наблюдаются практически неизменные размеры частиц. Полученные данные позволили авторам [64, 203] предложить «пакетный» механизм самосборки макромолекул эфиров целлюлозы, предшествующий ЖК переходу. В разбавленных растворах существуют ассоциаты, состоящие из нескольких макромолекул. В области концентраций до  $\omega_2 \approx 0.05$  образуются устойчивые по размерам надмолекулярные частицы — «пакеты». Под термином «пакет» понимается устойчивая надмолекулярная частица с достаточно стабильными размерами, которая является предшественником ЖК фазы. Эти надмолекулярные частицы содержат как полимер, так и связанный растворитель. В области умеренно концентрированных растворов размеры «пакетов» практически не меняются в определенном диапазоне концентраций, зависящем от системы. С увеличением концентрации полимера в растворах увеличивается число «пакетов» (зародышей новой ЖК фазы) с сохранением их размеров. Переход систем в полностью ЖК состояние вызван агрегированием «пакетов» с образованием крупных частиц размером в тысячи нанометров. Очевидно, что эти крупные частицы состоят из большого числа макромолекул.

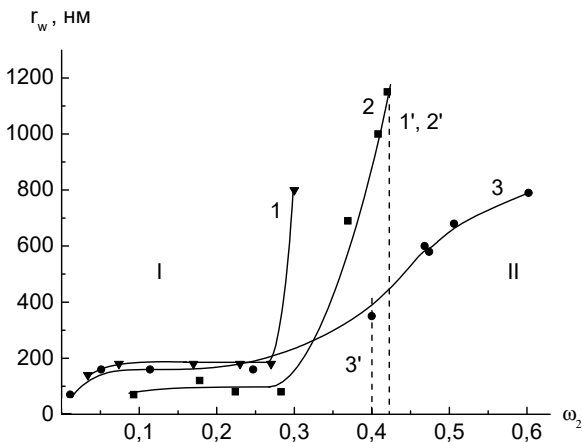


Рис. 21

Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для систем ЦЭЦ — ДМФА (1), ЦЭЦ — ДМАА (2), ГПЦ-1 — этанол (3)



На рисунке 23 приведены концентрационные зависимости диаметров  $D = 2r_w$  рассеивающих свет частиц, определенные как в изотропной, так и в анизотропной областях [64, 119].

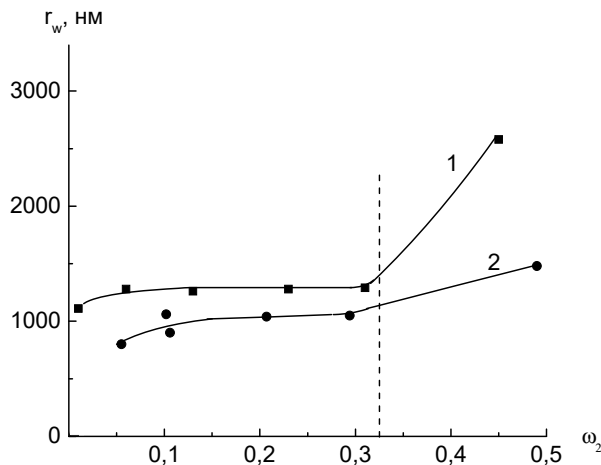


Рис. 22

Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц систем ГЭЦ-1 — ДМФА (1), ГЭЦ-2 — ДМФА (2)

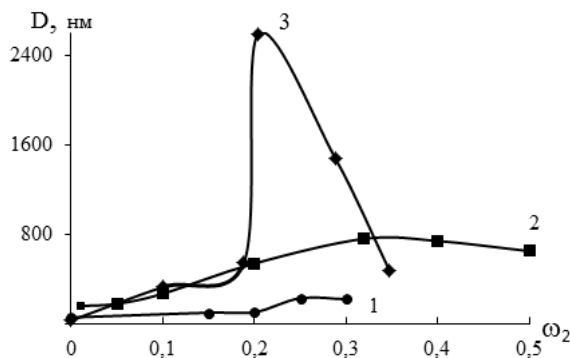


Рис. 23

Концентрационные зависимости диаметров  $D$  супрамолекулярных частиц систем ГПЦ-1 — ЭГ (1), ГПЦ-1 — вода (2), ЭЦ — ДМФА (3)

Эти зависимости описываются кривыми с максимумом. Концентрации растворов, для которых наблюдаются максимальные размеры частиц, совпадают с концентрациями перехода «изотропный раствор — анизотропный раствор» данных систем. В изотропных растворах макромолекулы и их ассоциаты не ориентированы друг относительно друга. При увеличении концентрации полимера они образуют более крупные частицы в результате усиливающегося межцепного взаимодействия. При этом образующиеся более крупные частицы не являются плотно упакованными, т. е. могут содержать достаточно большое количество растворителя. При переходе в жидкокристаллическое состояние с дальнейшим увеличением концентрации полимера возникшая ориентация макромолекул и супрамолекулярных частиц друг относительно друга приводит к усилению межцепного взаимодействия. Это может приводить к «выжиманию» растворителя из супрамолекулярных частиц, что проявляется в уменьшении их размеров. Так, в работах [194, 195] методом ЯМР показано, что при переходе в упорядоченное состояние степень сольватации молекул поли-пара-бензамида и поли-пара-фенилентерефталата растворителем снижается. На усиление взаимодействий «полимер — полимер» и освобождение вследствие этого части молекул растворителя при образовании ЖК фазы указывают также данные о концентрационной зависимости поверхностного натяжения [196].

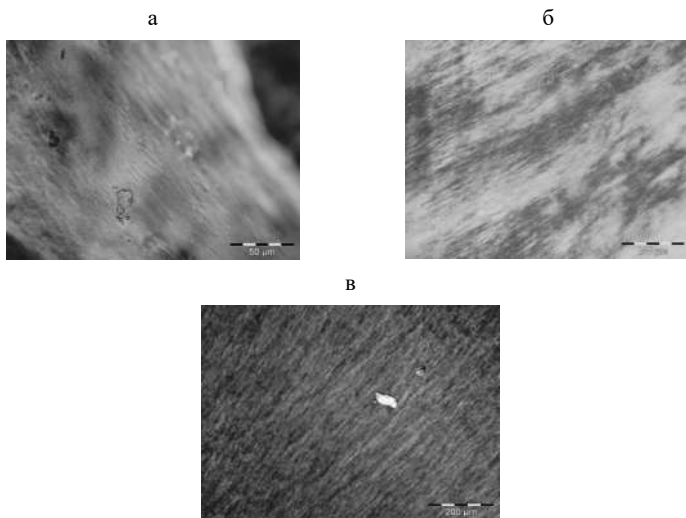
### **3.2. Влияние магнитного поля на размеры супрамолекулярных частиц в растворах производных целлюлозы**

Как было упомянуто выше, влияние магнитного поля на жидкие кристаллы изучалось Меером [41] и де Женом [42] в 1968 г. Они показали, что при критической напряженности  $H_c$  магнитного поля реализуется полный переход к нематической ЖК структуре. Теория была проверена и подтверждена на лиотропных жидких кристаллах ПБГ в ряде растворителей. Влияние магнитного поля на ориентационные процессы жесткоцепных полимеров было обнаружено для расплавов полиэфиров, полученных поликонденсацией 2,2'-диметил-4,4'-азоксибензола с хлоридом двухосновной додекановой и 3-метилэтиладипиновой кислот [183], ароматических полиэфиров [184–188], сополимеров на основе пимелиновой кислоты и цетоксифенил-4-ацетоксибензоата [189], сополимеров диацетата метилгидрохинона и пирокатехина [190], 4,4'-бис(эпоксипропокс)- $\alpha$ -метилстильбена, отвержденного сульфаниламидом [191], растворов поли-*n*-бензамида

в ДМАА [192, 193], растворов поли-*n*-бензамида в ДМАА + 3% LiCl [194], поли-*n*-фенилентеревталамида в серной кислоте [195], поли-*N*-винилкапролактама в воде [196].

Ориентация макромолекул в магнитном поле обусловлена их анизотропией магнитной восприимчивости. При этом макромолекулы ориентируются своими длинными осями относительно силовых линий магнитного поля. В работе [221] изучена ориентация холестерических ЖК в растворах этилцеллюлозы в дихлоруксусной кислоте. Было обнаружено, что оси холестерических спиралей ориентируются относительно силовых линий магнитного поля, что обусловлено диамагнитной анизотропией макромолекул. Ориентация в магнитном поле нитевидных микрокристаллитов целлюлозы в водных суспензиях была обнаружена и в работах [222, 223]. Изучено влияние магнитного поля на ориентацию макромолекул ПБГ [224], поли-пара-бензамида [225, 226], поли-*n*-фенилентеревталамида [227], полиэфиров [228], эпоксидных соединений [229].

На рисунке 24 приведены микрофотографии для систем ГПЦ-1 — ЭГ, ГПЦ-2 — этанол, ГПЦ-2 — ДМСО и ЭЦ — ДМФА, полученные после воздействия магнитного поля.

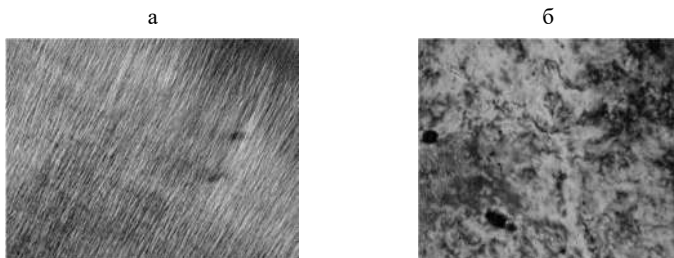


**Рис. 24**

Микрофотографии растворов:

ГПЦ-1 — ЭГ,  $\omega_2 = 0.30$  (а), ГПЦ-2 — этанол,  $\omega_2 = 0.55$  (б), ГПЦ-2 — ДМСО,  $\omega_2 = 0.50$  (в). Поляроиды скрещены.  $H = 3.7$  кЭ [219]

На рисунке 25 представлены микрофотографии растворов ГПЦ ( $M = 0,95 \times 10^5$ ) в ДМАА до и после воздействия магнитного поля.



**Рис. 25**

Микрофотография раствора ГПЦ ( $M = 0,95 \times 10^5$ ) в ДМАА,  $\omega_2 = 0,52$  (а, б) до воздействия (б) и после воздействия (а) магнитного поля.  $H = 9$  кЭ (а).

Скращенные поляроиды.  $T = 298$  К

Наложение магнитного поля приводит к образованию доменной структуры, что обусловлено дополнительной ориентацией макромолекул. Такая ориентация обусловлена диамагнитной анизотропией макромолекул. Это приводит к образованию супрамолекулярных частиц в растворах, в особенности вблизи фазового ЖК перехода.

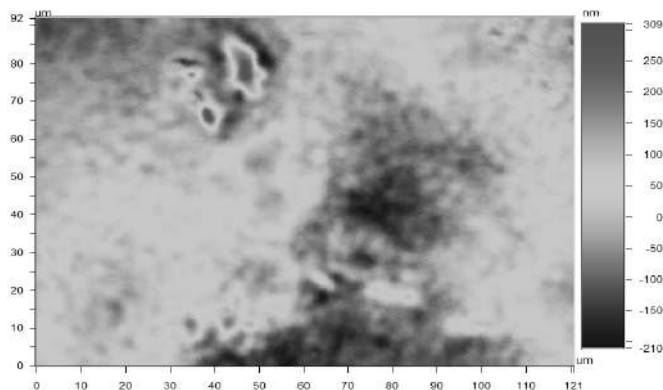
На рисунке 26 и в таблице 6 приведены данные исследования рельефа поверхности пленок ГПЦ-1, полученных из растворов в ЭГ в магнитном поле и в его отсутствие.

Из рисунков 26 и таблицы 4 видно, что неоднородность рельефа поверхности пленки ГПЦ-1 после обработки магнитным полем больше, чем до обработки. При этом на поверхности пленки, полученной в магнитном поле, наблюдается ориентация полос одной высоты. Из данных поляризационной микроскопии и профилометрии следует, что магнитное поле вызывает протекание ориентационных процессов в растворах, при этом возникающая в растворах доменная структура фиксируется при испарении растворителя и проявляется в ориентации полос рельефа пленок.

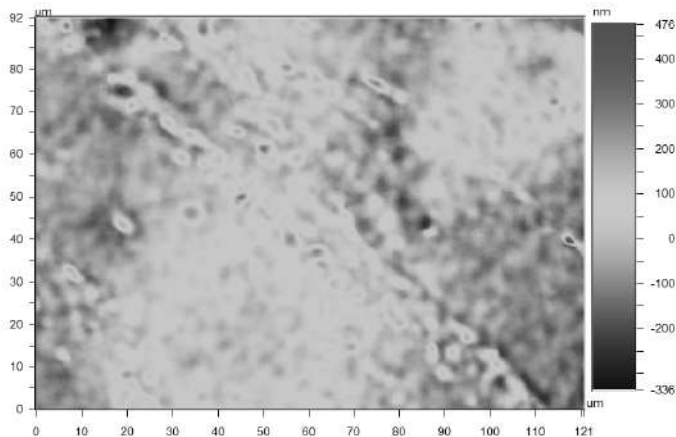
В работах [64, 117] приведены результаты исследования влияния магнитного поля на оптические свойства и размеры надмолекулярных частиц для систем: ЭЦ — ДМАА, ГЭЦ ( $M = 5,9 \times 10^4$ ) — ДМФА и ГЭЦ ( $M = 5,9 \times 10^4$ ) — вода. В зазор между полюсами электромагнита помещали кювету с раствором полимера, которую выдерживали при напряженности поля 9 кЭ в течение 50 минут и затем измеряли оптическую плотность. Обнаружено увеличение оптической плотности (рис. 27), свидетельствующее о процессах структуро-

образования, вызванного дополнительной ориентацией макромолекул в поле. Показано также, что при воздействии магнитного поля происходит значительное увеличение размеров рассеивающих свет частиц в изученных системах (рис. 28–30), рассчитанных методом спектра мутности [218–220].

а



б



**Рис. 26**

Микрофотографии рельефа поверхности пленок ГПЦ-1, полученные методом оптической интерферометрии (профилометрии):

$H = 0$  (а) и  $H = 3,6$  кЭ (б).

Аналогичная зависимость обнаружена для системы ЭЦ ( $M_w = 4.7 \times 10^4$ ) — хлороформ.

Таблица 6

**Параметры рельефа поверхности пленок ГПЦ-1, полученных из растворов до и после обработки магнитным полем (МП),  $H = 3.6$  кЭ**

Параметры рельефа поверхности	$Ra$	$Rq$	$Rz$
Размер до обработки в МП, нм	59.47	72.69	480.05
Размер после обработки в МП, нм	71.99	86.99	629.76

$Ra$  — среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля поверхности,  $Rq$  — среднее квадратическое абсолютных значений отклонений профиля поверхности,  $Rz$  — высота неровностей профиля поверхности.

Ниже приведены концентрационные зависимости диаметров  $D$  надмолекулярных частиц как для изотропных, так и анизотропных растворов эфиров целлюлозы [119].

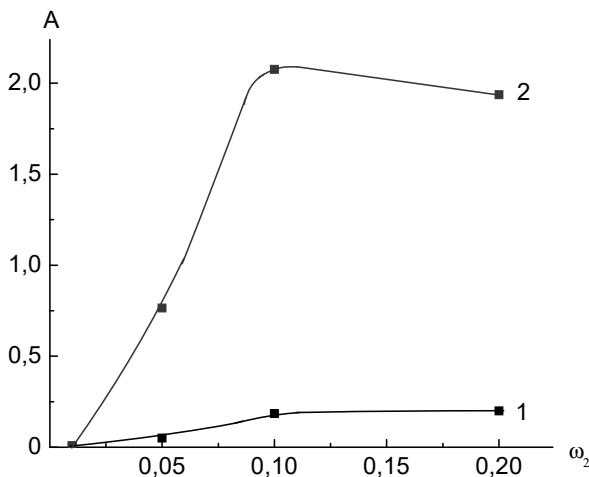
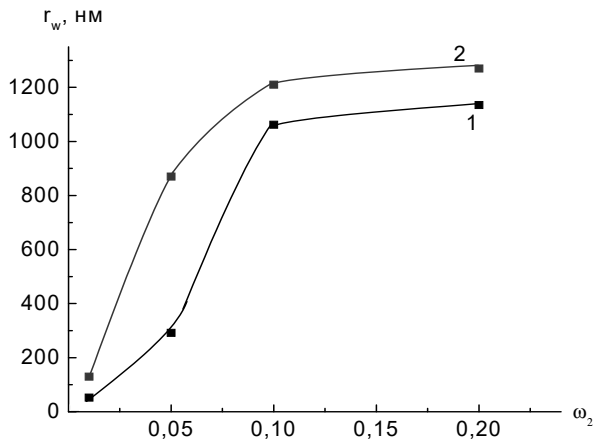


Рис. 27

Концентрационные зависимости оптической плотности системы ЭЦ — ДМАА:

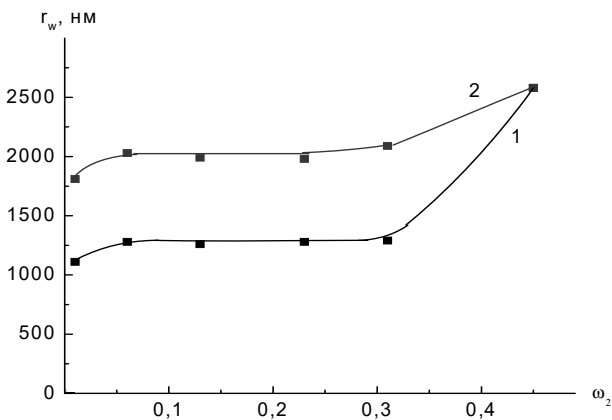
1 — до обработки магнитным полем, 2 — после обработки магнитным полем с напряженностью 9 кЭ.



**Рис. 28**

Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для системы ЭЦ — ДМАА:

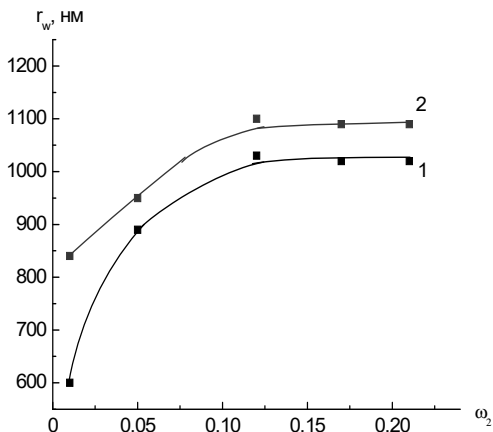
1 — до обработки магнитным полем, 2 — после обработки магнитным полем с напряженностью 9 кЭ.  $T = 298$  К.



**Рис. 29**

Концентрационная зависимость размеров рассеивающих свет частиц для системы ГЭЦ-1 — ДМФА:

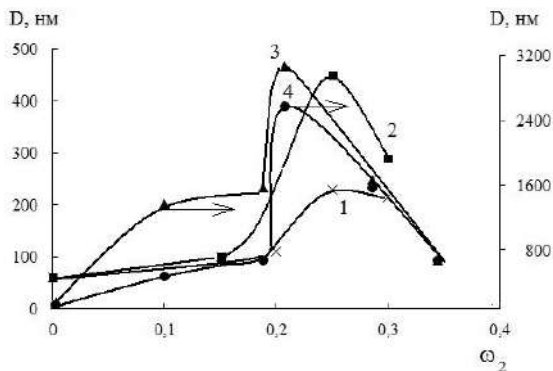
1 — до обработки магнитным полем, 2 — после обработки магнитным полем.  $H = 9$  кЭ.



**Рис. 30**

Концентрационная зависимость размеров рассеивающих свет частиц для системы ГЭЦ-1 — вода:

1 — до обработки магнитным полем, 2 — после обработки магнитным полем с напряженностью 9 кЭ.



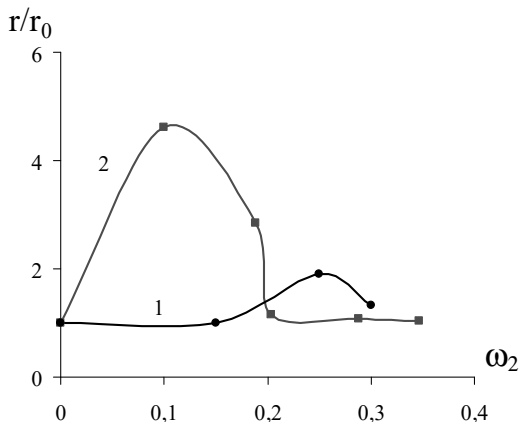
**Рис. 31**

Концентрационные зависимости диаметров  $D$  супрамолекулярных частиц систем ГПЦ-1 — ЭГ,  $H = 0$  (1) и 9.0 кЭ (2), ЭЦ — ДМФА,  $H = 0$  (4) и 9.0 кЭ (3)

Концентрационные зависимости величины  $D$  описываются кривыми с максимумом. Концентрации растворов, для которых наблюдаются максимальные размеры частиц, совпадают с концентрациями перехода «изотропный раствор — анизотропный раствор» данных си-



стем. В изотропных растворах макромолекулы и их ассоциаты не ориентированы друг относительно друга. При увеличении концентрации полимера они образуют более крупные частицы в результате усиливающегося межцепного взаимодействия. При этом образующиеся более крупные частицы не являются плотно упакованными, т. е. могут содержать достаточно большое количество растворителя. При переходе в жидкокристаллическое состояние с дальнейшим увеличением концентрации полимера возникшая ориентация макромолекул и супрамолекулярных частиц друг относительно друга приводит к усилению межцепного взаимодействия. Это может приводить к «выжиманию» растворителя из супрамолекулярных частиц, что проявляется в уменьшении их размеров. Так, в работе [194, 195] методом ЯМР показано, что при переходе в упорядоченное состояние степень сольватации молекул поли-пара-бензамида и поли-пара-фенилентерифалата растворителем снижается. На усиление взаимодействий «полимер — полимер» и освобождение вследствие этого части молекул растворителя при образовании ЖК фазы указывают также данные о концентрационной зависимости поверхностного натяжения [196].



**Рис. 32**

Концентрационная зависимость  $r/r_0$  для систем:

ГПЦ-1 — ЭГ (1) и ЭЦ — ДМФА (2).

На рисунке 32 приведены концентрационные зависимости относительных размеров  $r/r_0$  супрамолекулярных частиц ( $r_0$  и  $r$  — радиусы рассеивающих свет частиц до и после обработки растворов магнит-

ным полем соответственно). Величина  $r/r_0$  отражает ориентационные процессы в магнитном поле.

Наличие максимума свидетельствует о том, что наибольшее ориентирующее влияние поля проявляется в области массовых долей полимера  $0.1 < \omega_2 < 0.3$ . В разбавленных растворах с ростом концентрации полимера увеличивается число макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, и воздействие поля на свойства системы растет: размеры растут. Однако при больших концентрациях увеличивается плотность флуктуационной сетки зацеплений, что препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние магнитного поля на свойства растворов: размеры частиц начинают уменьшаться.

# ГЛАВА 4. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

## 4.1. Общие положения

Процессы структурообразования в растворах полимеров отражаются на их реологических свойствах. Растворы жесткоцепных полимеров проявляют более сильную аномалию вязкости по сравнению с растворами гибкоцепных полимеров. Кривые течения изотропных растворов и расплавов жесткоцепных полимеров имеют классическую форму, т. е. участок наибольшей ньютоновской вязкости и так называемую структурную ветвь. Для жидкокристаллических анизотропных систем форма кривых течения резко изменяется. Авторы [230–232] предложили следующую зависимость вязкости жидкокристаллической системы от напряжения сдвига  $\eta(\tau)$  (рис. 33).

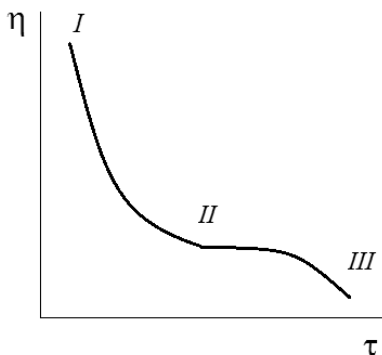


Рис. 33

Кривая течения жидкокристаллической системы

В области I вязкость быстро уменьшается с увеличением скорости сдвига и нельзя определить вязкость, отвечающую нулевой скорости. Течение в этой области определяется текстурой ЖК и сильно зависит от методики приготовления (предыстории) образца. В области II вязкость практически не меняется, в области III снова уменьшается. В этой области вязкость в меньшей степени зависит от предыстории образца. В области I (рис. 33) происходит дробление непрерывной жидкокристаллической матрицы на элементы течения и перемещение их в потоке без существенного изменения ориентации.

При переходе от области I к области II ориентационные процессы приобретают значительную роль. В области II течение осуществляется лишь с небольшим повышением молекулярной (или агрегатной) ориентации, вследствие чего постепенно снижается вязкость, отвечающая этому участку кривой. Размер единиц течения практически сохраняется. В области III размеры агрегатов и их ориентация могут изменяться как в результате их дополнительного разрушения, так и процессов до ориентации. Экспериментально такая кривая течения была обнаружена в работе [233] для систем ПБА в ДМАА и ПФТА в  $H_2SO_4$ .

Взаимосвязь формы зависимости  $\eta(\tau)$  с фазовым состоянием растворов полимеров приведена на рисунке 34 [232]. Для области изотропного состояния кривая течения имеет обычный вид, описанный выше. При образовании в растворе анизотропной фазы (узкая двухфазная область) на кривой появляется ветвь, близкая к пределу текучести (рис. 34), а абсолютные величины вязкости на квазиньютоновской ветви снижаются вследствие эффекта анизотропии вязкости. Эта особенность еще ярче проявляется для полностью жидкокристаллических растворов (рис. 34 в). При переходе к смеси анизотропной фазы с кристаллосольватом регистрируется кривая течения, типичная для наполненных систем (рис. 34 г).

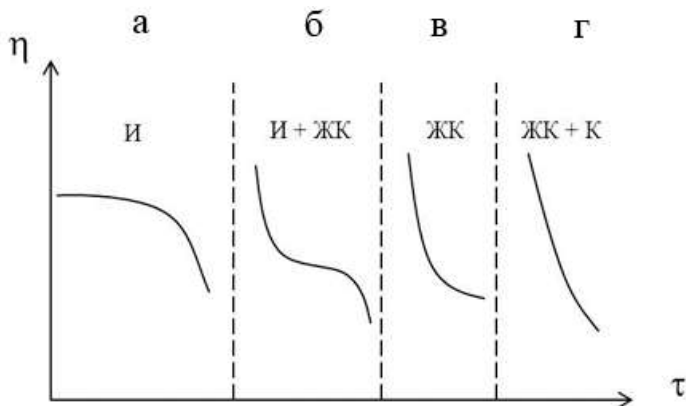


Рис. 34

Взаимосвязь формы кривой течения с фазовым состоянием системы  
«жесткоцепный полимер — растворитель»

Растворы жесткоцепных полимеров обладают также характерной концентрационной зависимостью вязкости: эта зависимость опи-

сывается кривой с резким максимумом. Впервые это было показано Германсом [234] для растворов ПБГ в ДМФА и Янгом [235, 236] для растворов ПБГ в *м*-крезоле, а позднее Иицукой [237] для полиалкилглютаматов. Наибольшая ньютоновская вязкость растворов с увеличением концентрации полимера изменяется по кривой с максимумом, положение которого по оси концентрации соответствует переходу в жидкокристаллическое состояние. При дальнейшем увеличении концентрации вязкость проходит через минимум, отвечающий переходу в полностью упорядоченное анизотропное состояние, затем вновь возрастает. Робинсон [238] предположил, что падение вязкости с ростом концентрации связано с послойным течением анизотропных растворов, которое оказывает меньшее сопротивление течению, чем сетка зацеплений в изотропных растворах. Возрастание вязкости в области высоких концентраций полимера Германс [234] объяснил образованием флуктуационной сетки между жидкокристаллическими доменами. В работах Кисса и Портера [239, 240], Асады [241] для системы ПБГ — *м*-крезол реооптическим методом установлено, что кинетической единицей течения в анизотропных растворах являются не отдельные макромолекулы, а домены, которые с увеличением скорости сдвига разрушаются. Аналогичные зависимости были обнаружены и для растворов эфиров целлюлозы [242–244].

Реологическое поведение анизотропных растворов, отличное от поведения изотропных, обнаружено также для систем: ЭЦ — хлороформ, ЭЦ — *м*-крезол, ГПЦ — *м*-крезол [245–248], ОПЦ — *м*-крезол [249, 250], ДАЦ — ТФУК [251, 252], ЦЭЦ — ДМФА [253], ЦЭЦ — ТФУК [254], ОПЦ — H<sub>2</sub>O [255], ацетат целлюлозы в азотной кислоте [256], ГПЦ — этанол, ЦЭЦ — ДМАА, ГПЦ — H<sub>2</sub>O и др. [117, 119, 120, 122, 126], ГПЦ — уксусная кислота [257], цианэтилцеллюлоза — диметилформамид [252].

В работе [126] обнаружено, что наряду с экстремальной зависимостью вязкости энтальпия активации вязкого течения также изменяется аналогичным образом: вначале увеличивается с ростом концентрации полимера в изотропных растворах, в двухфазной области уменьшается, а затем в полностью анизотропных растворах снова возрастает.

Поскольку ЖК фаза может возникать не только при увеличении концентрации полимера, но и при понижении температуры раствора, то для таких систем температурная зависимость вязкости также описывается кривой с резким максимумом, температура которого отвечает температуре возникновения ЖК фазы [124–126].

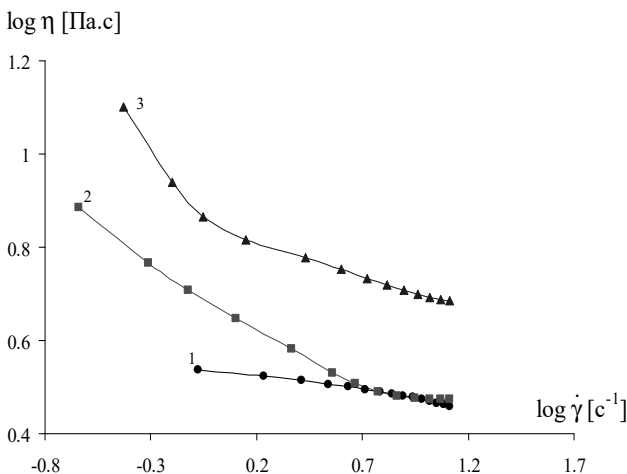
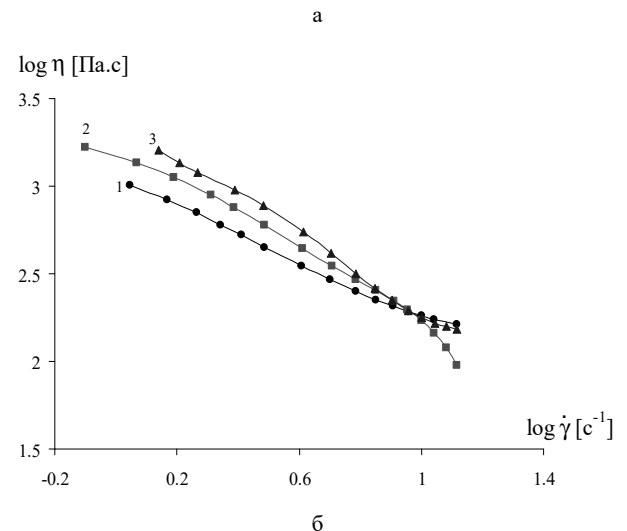
## 4.2. Влияние магнитного поля на реологические свойства растворов

Данные о влиянии магнитного поля на реологическое поведение и фазовые переходы жидкокристаллических растворов полимеров малочисленны. Так, в работах [117, 119, 120, 122, 126] для растворов эфиров целлюлозы было обнаружено, что наложение магнитного поля приводит к заметному увеличению вязкости растворов, что связано с ориентацией макромолекул и процессами дополнительного структурообразования. Измерения вязкости растворов проводили с помощью реометра, рабочий узел которого с раствором помещали в магнитном поле с напряженностью  $H = 3.7$  кЭ или  $H = 3.6$  кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным или параллельным оси вращения ротора соответственно. Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя [258]. При работе генератора возникает тормозящий электромагнитный момент. В результате при измерении напряжения сдвига фиксируемая величина получается более истинной. Для учета электромагнитного момента в работах [117, 119, 120, 122, 126] была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух, вода или ДМФА. Истинное значение напряжения сдвига для растворов получали как разницу между измеренным значением и корректировочным 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.

Типичные кривые зависимости вязкости для систем ГПЦ-1 — ЭГ, ГПЦ-2 — этанол, ГПЦ-2 — ДМСО и ЭЦ — ДМФА от скорости сдвига приведены на рисунках 35, 36. Изученные системы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в уменьшении вязкости с увеличением скорости (напряжения) сдвига. Это согласуется с данными для других ЖК систем и свидетельствует о разрушении исходной структуры растворов полимеров и ориентации макромолекул и их ассоциатов по направлению течения в процессе деформации.

При наложении магнитного поля вязкость изотропных растворов увеличивается. Увеличение вязкости связано с образованием супрамолекулярных частиц вследствие протекания ориентационных процессов в магнитном поле, в особенности вблизи фазового ЖК перехода. Вязкость анизотропных растворов в поле уменьшается. Это может быть связано как с более легкой ориентацией макромолекул

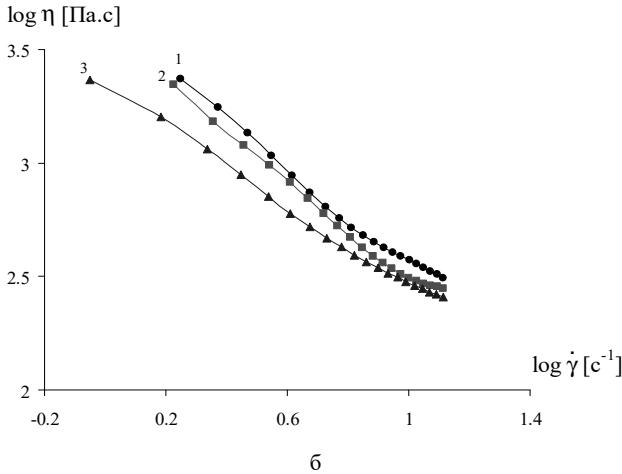
и супрамолекулярных частиц в жидкокристаллическом фазовом состоянии, так и с уменьшением размеров частиц.



**Рис. 35**

Зависимость вязкости от скорости сдвига в логарифмических координатах изотропных растворов ГПЦ-1 в ЭГ,  $\omega_2 = 0.15$  (а), ГПЦ-2 в этаноле,  $\omega_2 = 0.15$  (б)

а



б

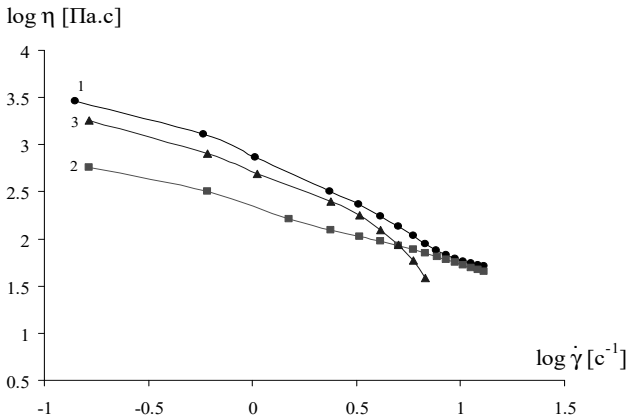


Рис. 36

Зависимость вязкости от скорости сдвига в логарифмических координатах анизотропных растворов ГПЦ-1 в ЭГ,  $\omega_2 = 0.30$  (а), ГПЦ-2 в этаноле,  $\omega_2 = 0.56$  (б)

На рисунках 37, 38 приведены концентрационные зависимости вязкости. При этом были выбраны значения вязкости при малой скорости сдвига, так как в работах [225–227, 231–236, 259, 260] было показано, что концентрационная зависимость вязкости, определенной



именно при малых скоростях сдвига, является характерной для анизотропных растворов.

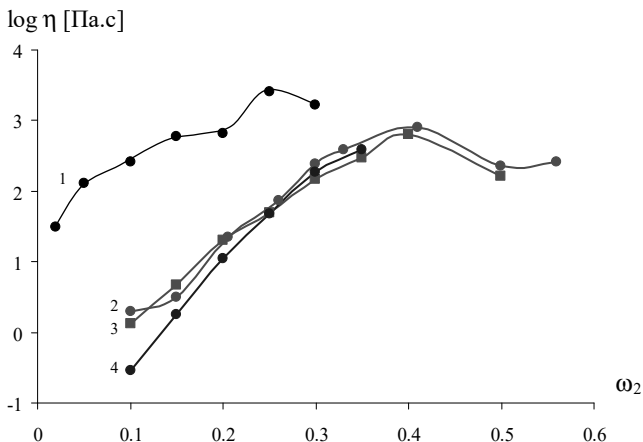


Рис. 37

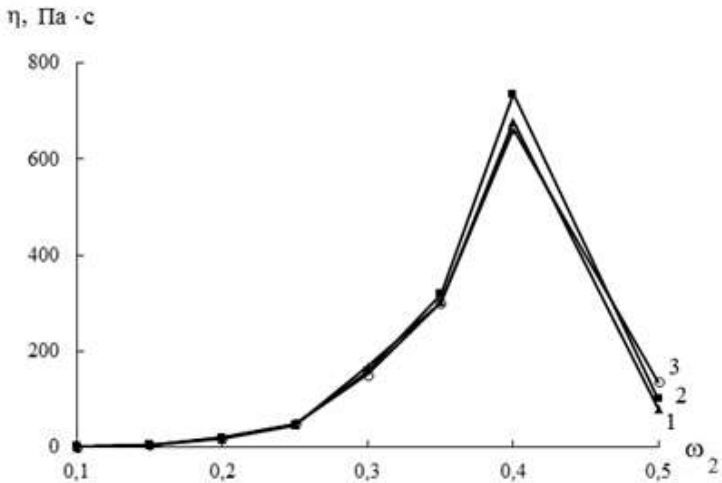
Концентрационные зависимости логарифма вязкости для систем:

1 — ГПЦ-1 — ЭГ, 2 — ГПЦ-2 — этанол, 3 — ГПЦ-2 — ДМСО, 4 — ЭЦ — ДМФА.  $H = 0$ .  $\dot{\gamma} = 2.5 \text{ с}^{-1}$ .

Эти зависимости описываются кривыми с максимумом. Концентрация, соответствующая максимуму, совпадает или находится вблизи концентрации фазового ЖК перехода. С ростом концентрации полимера 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 и обусловлено как более легкой ориентацией макромолекул и супрамолекулярных частиц по направлению течения, так и уменьшением размеров частиц.

На рисунке 39 приведена концентрационная зависимость относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  ряда систем «эфир целлюлозы — растворитель» ( $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкость раствора в магнитном поле и вне поля соответственно). Относительная вязкость отражает влияние магнитного поля на ориентацию макромолекул и супрамолекулярных частиц в растворах.

а



б

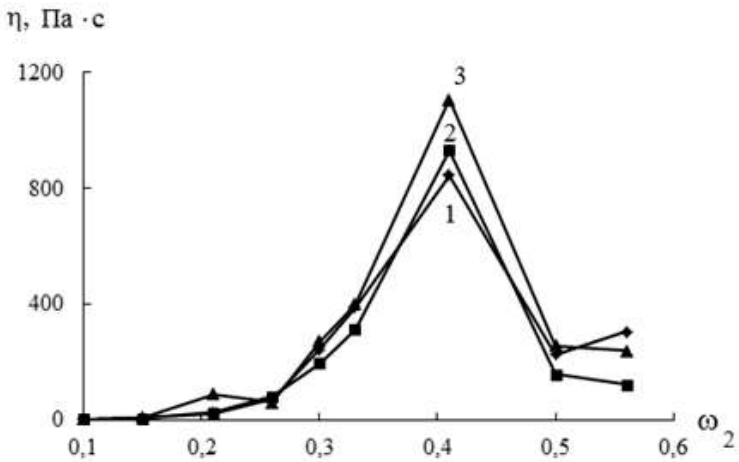
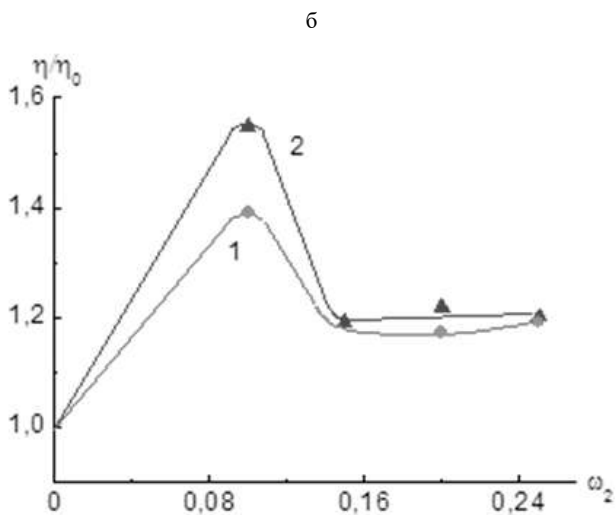
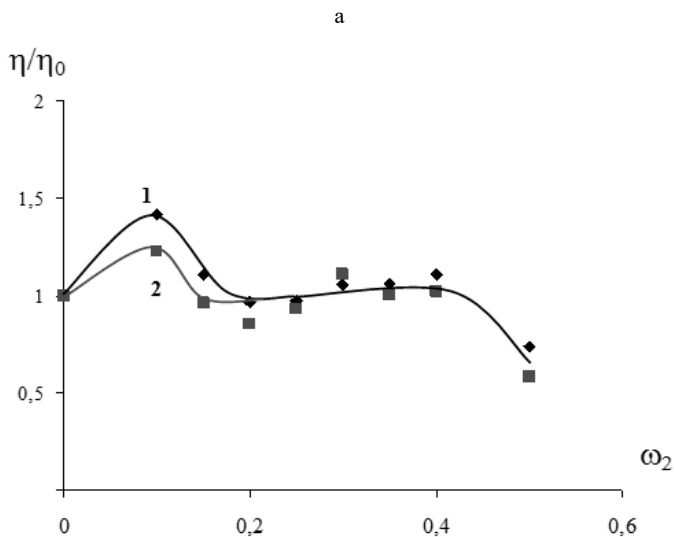


Рис. 38

Концентрационные зависимости вязкости систем ГПЦ — ДМСО (а)  
и ГПЦ — этанол (б).  $H = 0$  (3),  $H_{\parallel} = 3.6$  (2) и  $H_{\perp} = 3.7$  кЭ (3)



**Рис. 39 (начало)**

Концентрационные зависимости  $\eta/\eta_0$  систем ГПЦ — ДМСО (а)  $H_{\parallel} = 3.6$  (1) и  $H_{\perp} = 3.7$  кЭ (2),  $\gamma = 2.5$  с<sup>-1</sup>; ЭЦ — ДМАА (б),  $\dot{\gamma} = 4$  с<sup>-1</sup>, ГПЦ — ДМФА (в),  $\dot{\gamma} = 1$  с<sup>-1</sup>,  $H = 3.7 \perp$  (1) и  $3.6 \parallel$  кЭ (2)

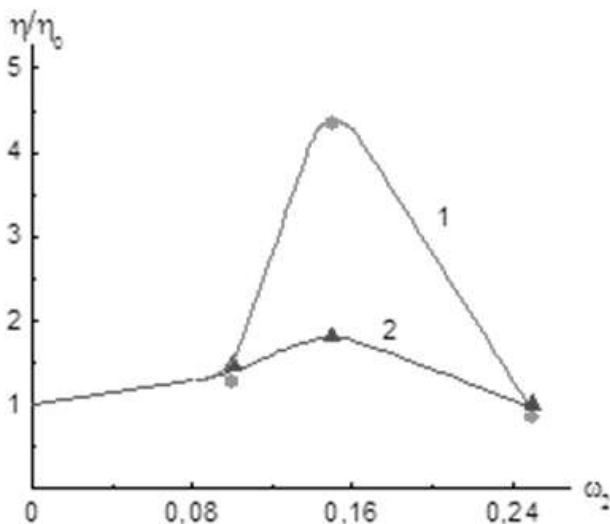
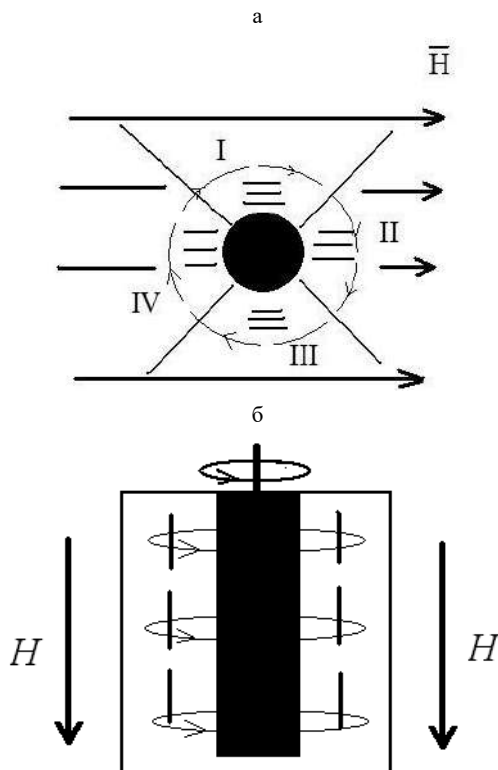


Рис. 39 (окончание)

Концентрационные зависимости  $\eta/\eta_0$  систем ГПЦ — ДМСО (а)  $H_{\parallel} = 3.6$  (1) и  $H_{\perp} = 3.7$  кЭ (2),  $\gamma = 2.5$  с $^{-1}$ ; ЭЦ — ДМАА (б),  $\dot{\gamma} = 4$  с $^{-1}$ , ГПЦ — ДМФА (в),  $\dot{\gamma} = 1$  с $^{-1}$ ,  $H = 3.7 \perp$  (1) и  $3.6 \parallel$  кЭ (2)

Эти зависимости описываются кривой с максимумом. Аналогичные результаты обнаружены и для систем: ЭЦ — этанол, ГПЦ — этанол, ГПЦ — этиленгликоль, ЭЦ — ДМФА, Na-карбоксиметилцеллюлоза — вода, гидроксипропилцеллюлоза — ДМФА, ЭЦ — ДМАА, ГЭЦ — ДМАА и ГПЦ — ДМФА. В разбавленных растворах с ростом концентрации полимера увеличивается число макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле. Воздействие поля на свойства системы растет и вязкость увеличивается. Однако при больших концентрациях образуется флуктуационная сетка зацеплений, что препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние магнитного поля на свойства растворов: вязкость падает. Относительная вязкость изотропных растворов больше единицы, а для анизотропных растворов меньше единицы. В анизотропной области вязкость уменьшается вследствие более легкой ориентации макромолекул и супрамолекулярных частиц при течении и в связи с уменьшением размеров супрамолекулярных частиц в растворах.



**Рис. 40**

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*)

При анализе данных о вязкости систем необходимо 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. 40 *а, б*).

В случае направления силовых линий перпендикулярно оси вращения ротора ориентация макромолекул и их ассоциатов в квадрантах I и III совпадает с направлением течения, и вязкость может уменьшаться. В квадрантах II и IV ориентация макромолекул и их ас-

социатов 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. 40 б) макромолекулы и их ассоциаты ориентируются длинными осями вдоль оси вращения ротора, т. е. перпендикулярно направлению течения, в результате чего может происходить увеличение вязкости. Однако послойное распределение макромолекул и супрамолекулярных частиц может привести к уменьшению вязкости.

### 4.3. Релаксационный характер реологического поведения растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле и в его отсутствие

Исследования релаксационного характера реологического поведения растворов проводили при увеличении скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от 0 до  $13 \text{ с}^{-1}$  (нагрузка) в течение 10 минут и последующем уменьшении скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от  $13$  до  $0 \text{ с}^{-1}$  (разгрузка) в течение 10 минут. Обнаружено, что кривые нагрузки и разгрузки систем ГПЦ-1 — ЭГ, ГПЦ-2 — этанол, ГПЦ-2 — ДМСО и ЭЦ — ДМФА совпадают для разбавленных и умеренно концентрированных изотропных растворов, т. е. петля гистерезиса не наблюдается. Это свидетельствует о том, что структура данных растворов ГПЦ и ЭЦ успевает восстановиться после деформации. Для более концентрированных изотропных и анизотропных растворов обнаружена петля гистерезиса: кривые нагрузки и разгрузки не совпадают. Типичные кривые приведены на рисунке 41.

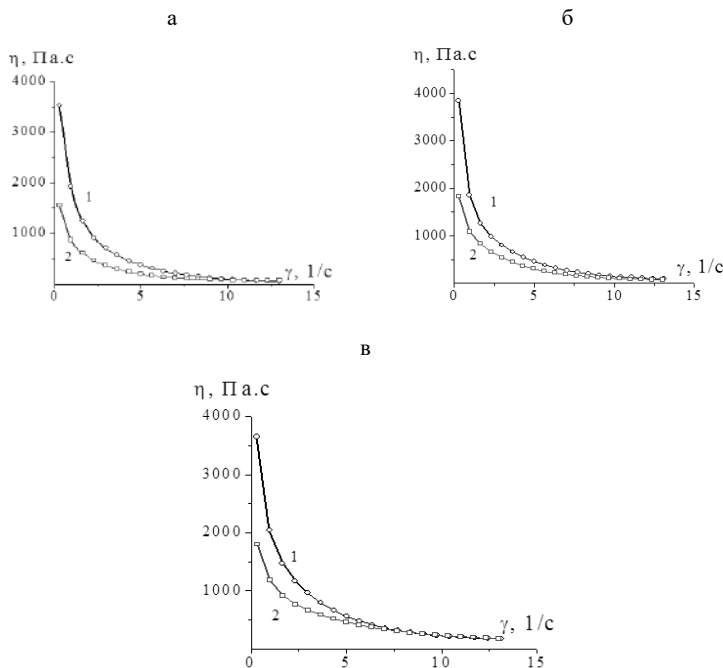
В более концентрированных растворах ГПЦ и ЭЦ структура растворов не успевает восстанавливаться после деформирования. Действительно, при увеличении концентрации раствора растёт и вязкость, которая связана со временем релаксации  $\tau$  соотношением

$$\eta = E\tau,$$

где  $E$  — модуль деформации [73]. Для концентрированных растворов  $\eta$  и  $\tau$  достаточно велики, поэтому структура систем не успевает восстанавливаться и кривые нагрузки и разгрузки не совпадают. В этом случае наблюдается петля гистерезиса, площадь которой характеризует часть механической энергии, необратимо переходящей в тепловую, т. е. механические потери  $\Delta E$  в единице объема образца за один цикл «нагрузка — разгрузка».

На рисунке 42 приведены концентрационные зависимости механических потерь для систем ГПЦ-1 — ЭГ, ГПЦ-2 — этанол, ГПЦ-2 —

ДМСО. Видно, что эти зависимости описываются кривыми с максимумом. Максимальные механические потери наблюдаются в области перехода изотропных растворов в анизотропные.



**Рис. 41**

Зависимости вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ-2 в этаноле,  $\omega_2 = 0.41$  при увеличении (1) и уменьшении (2) скорости сдвига.  $H = 0$  (а),  $H_{||} = 3.6$  кЭ (б) и  $H_{\perp} = 3.7$  кЭ (в)

С ростом концентрации ГПЦ увеличивается межцепное взаимодействие, что приводит к увеличению размеров супрамолекулярных частиц и вязкости. Это препятствует ориентации макромолекул и супрамолекулярных частиц по направлению течения. Поэтому механические потери увеличиваются. Однако в анизотропной области вязкость уменьшается, что обусловлено более легкой ориентацией макромолекул и супрамолекулярных частиц по направлению течения, а также уменьшением размеров частиц. Это приводит к уменьшению механических потерь.

Были проведены динамические испытания с фиксированной частотой 1 Гц и с разверткой по амплитуде напряжения растворов ГПЦ-2 в ДМСО. Определенные концентрационные зависимости модуля потерь ( $G''$ ) и комплексной вязкости  $\eta^*$  приведены на рисунке 43.

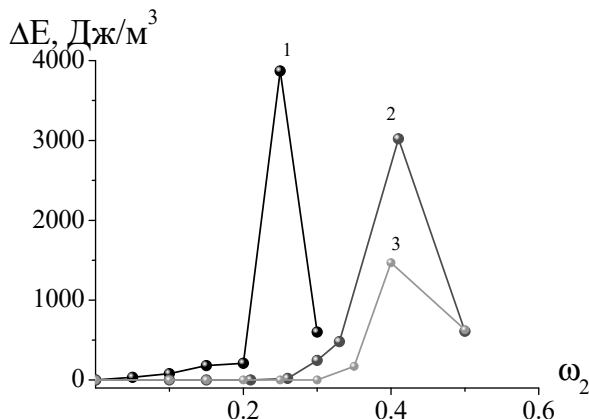


Рис. 42

Концентрационные зависимости механических потерь систем ГПЦ-1 — ЭГ (1), ГПЦ-2 — этанол (2) и ГПЦ-2 — ДМСО (3).  $H = 0$

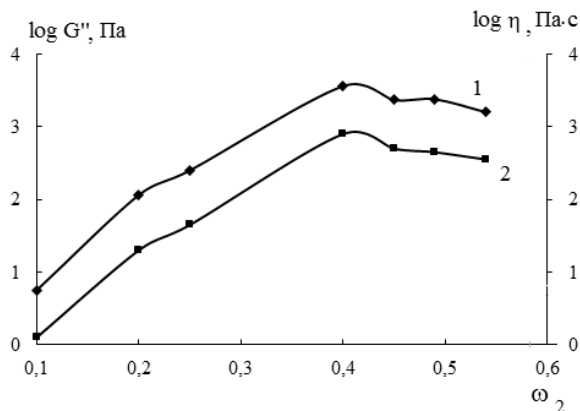
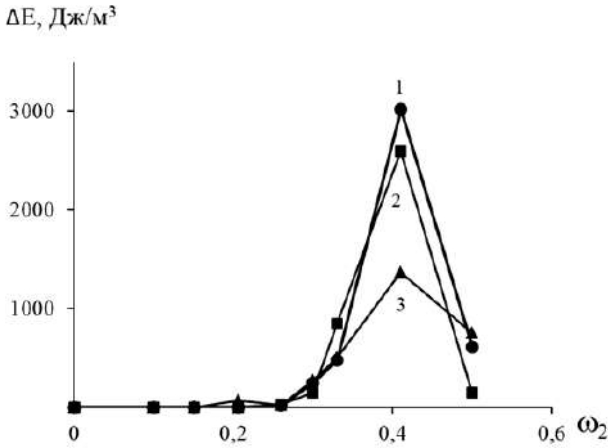


Рис. 43

Концентрационные зависимости модуля потерь (1) и комплексной вязкости (2) для системы ГПЦ-2 — ДМСО. Частота 1 Гц



а



б

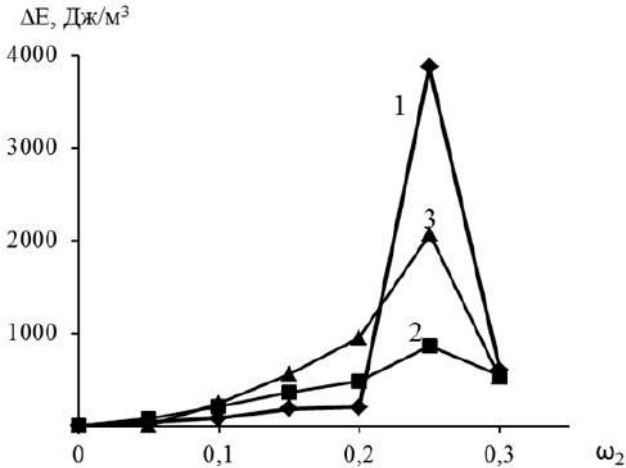


Рис. 44

Концентрационные зависимости механических потерь для систем ГПЦ-2 — этанол (а), ГПЦ-1 — ЭГ (б).  $H = 0$  (1),  $H_{||} = 3.6$  (2) и  $H_{\perp} = 3.7$  (3)

Видно, что концентрационные зависимости модуля и вязкости проходят через максимум. При этом величина концентрации, соответствующей максимальным значениям этих величин, коррелирует с

концентрацией начала формирования в растворах ГПЦ анизотропной фазы.

Обнаружено, что максимум потерь наблюдается в области концентраций вблизи фазового перехода «изотропный раствор — анизотропный раствор» по причинам, описанным выше. При этом в магнитном поле наблюдается уменьшение потерь в области максимума, что может быть связано с дополнительной ориентацией макромолекул и супрамолекулярных частиц, вызванной магнитным полем.

На рисунке 44 приведены концентрационные зависимости механических потерь, определенные в магнитном поле и в его отсутствие.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном пособии впервые обобщены и проанализированы результаты исследований влияния магнитного поля на фазовые диаграммы, структуру и реологические свойства жидкокристаллических растворов высокомолекулярных соединений. Полную информацию о взаимной растворимости компонентов в широком диапазоне концентраций и температур дают фазовые диаграммы. Именно в этом заключается их непреходящая ценность. Исследования фазовых равновесий необходимы для развития теории растворов, так как они дают возможность экспериментально проверять теоретические положения. Положение и вид пограничных кривых при ЖК переходах определяются рядом факторов: молекулярной массой и жесткостью цепей полимера, соотношением размеров и формы молекул полимера и растворителя, термодинамическим сродством полимера к растворителю. Фазовые переходы в системах, невозмущенных внешним воздействием, хорошо описываются правилом фаз Гиббса — «Библией фазовых равновесий». Однако термодинамическая устойчивость полимерных систем определяется и внешним воздействием: магнитным, электрическим и механическим полями. Вопросы, рассмотренные в данном обзоре, а также предложенные решения и подходы являются отражением общей фундаментальной проблемы термодинамической устойчивости многокомпонентных систем во внешних полях.

При воздействии магнитного поля наблюдается изменение фазовых диаграмм жидкокристаллических систем: повышение температуры фазового ЖК перехода, т. е. расширение анизотропной и сужение изотропной областей, что обусловлено дополнительной ориентацией макромолекул и супрамолекулярных частиц относительно силовых линий поля и увеличением межцепного взаимодействия.

При этом образуется доменная структура в растворах и может реализоваться фазовый переход: холестерический ЖК → нематический ЖК. Возникающая доменная структура фиксируется при испарении растворителя и проявляется в ориентации полос рельефа поверхности пленок.

Повышенная температура образования ЖК фазы сохраняется в течение многих часов после прекращения воздействия поля. Следовательно, жидкокристаллические системы являются «системами с памятью». Со временем повышенная магнитным полем температура фазового ЖК перехода понижается до исходного значения (до воздействия магнитного поля).

Чем больше напряженность магнитного поля, тем выше температура ЖК фазового перехода. Следовательно, напряженность магнитного поля является независимым термодинамическим параметром, обуславливающим положение пограничных кривых жидкокристаллических систем. Чем меньше размер макромолекул, тем в большей степени они ориентируются относительно силовых линий магнитного поля и величина  $\Delta T$  больше ( $\Delta T$  — разность температур образования ЖК фазы в магнитном поле и вне поля). Величина  $\Delta T$  прямо пропорциональна  $\ln E$  ( $E$  — энергия, запасаемая единицей объема раствора в магнитном поле). Изменение температуры образования ЖК фазы в растворах начинается с некоторого критического значения энергии  $E_0$ . Следовательно, влияние магнитного поля на фазовые ЖК переходы в растворах эфиров целлюлозы имеет пороговый характер, т. е. проявляется при напряженности магнитного поля выше критического значения  $H_{\text{крит}}$ , необходимого для изменения типа жидкого кристалла с холестерического на нематический.

В растворах задолго до достижения температуры фазового перехода при приближении к ней наблюдается изменение оптических, вязкостных, термодинамических и прочих свойств. Это свидетельствует о непрерывной перестройке структуры растворов: резко увеличиваются флуктуации концентрации, растут размеры рассеивающих свет частиц, которые являются зародышами новой фазы. Этот процесс усиливается при наложении на системы внешнего магнитного поля, что проявляется в увеличении оптической плотности и размеров рассеивающих свет частиц. Наиболее интенсивно самосборка наноразмерных молекул проявляется в области концентраций, близких к концентрации перехода «изотропный раствор — анизотропный раствор». Этот процесс протекает по «пакетному» механизму. В разбавленных растворах существуют изолированные макромолекулы, которые в области концентраций 2–5% (в зависимости от молекулярной массы полимера) образуют надмолекулярные частицы — «пакеты», — сохраняющие свои размеры в достаточно широком диапазоне составов (от 10 до 30%). Таким образом, при увеличении концентрации полимера в растворе увеличивается число «пакетов», но не их размеры. Фазовый ЖК переход происходит в результате агрегирования «пакетов» с образованием доменов, каждый из которых может содержать  $\sim 10^4$  макромолекул. При этом может наблюдаться конформационный переход «клубок — спираль» с последующим образованием ЖК фазы. Наложение магнитного поля приводит к дополнительному структурообразованию в растворах: к увеличению размеров рассеивающих свет частиц. Концентрационная зависимость размеров

частиц описывается кривой с максимумом, положение которого по оси составов совпадает с концентрацией образования ЖК фазы.

Изменение структуры растворов проявляется в их реологических свойствах, а именно в изменении вязкости в 1,5–5 раз. При этом вязкость изотропных растворов возрастает, а анизотропных — уменьшается. В анизотропной области вязкость уменьшается вследствие более легкой ориентации макромолекул и супрамолекулярных частиц при течении и уменьшения размеров частиц. Концентрационная зависимость вязкости систем описывается кривой с максимумом, концентрация которого совпадает или находится вблизи концентрации фазового ЖК перехода.

Рассмотрен релаксационный характер реологического поведения растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле и в его отсутствие. Кривые нагрузки и разгрузки разбавленных и умеренно концентрированных растворов совпадают, т. е. петля гистерезиса не наблюдается. Для более концентрированных растворов кривые нагрузки и разгрузки не совпадают, т. е. структура растворов не успевает восстановиться после деформирования. Наблюдается петля гистерезиса, площадь которой характеризует часть механической энергии, необратимо переходящую в тепловую, т. е. механические потери. Максимальные механические потери наблюдаются в области перехода изотропных растворов в анизотропные. При воздействии магнитного поля потери уменьшаются.

Концентрационные зависимости  $\Delta T$ , относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  и относительных размеров  $r/r_0$  надмолекулярных частиц систем, отражающих ориентирующее воздействие магнитного поля, описываются кривыми с максимумом ( $\eta$  и  $\eta_0$ ,  $r$  и  $r_0$  — вязкость раствора и размер частиц в магнитном поле и вне поля соответственно). Рост концентрации приводит к увеличению числа макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, что должно приводить к увеличению температуры фазового ЖК перехода, вязкости и размера частиц, однако дальнейшее увеличение концентрации полимера в растворе вызывает образование флуктуационной сетки зацеплений, которая препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние магнитного поля. Наибольшее ориентирующее влияние поля проявляется в области массовых долей полимера  $0.1 < \omega_2 < 0.3$ . Относительная вязкость изотропных растворов больше единицы, а анизотропных растворов — меньше единицы.

Использованный в данном пособии методологический подход, включающий совокупный сравнительный анализ данных о вязкости, размерах структурных элементов растворов в различных фазовых состояниях, позволяет расширить фундаментальные представления об особенностях внутренних структурно-фазовых превращений в анизотропных магниточувствительных средах и проанализировать влияние этих превращений на их макроскопические свойства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kulichikhin, V. G.* // Khim. Drev. — 1985. — № 3. — P. 9.
2. *Shibaev, V. P.* // Polym. Sci. — 2009. — A., 51. — P. 1131.
3. *Papkov, S. P.* Liquid Crystalline State of Polymers / S. P. Papkov, V. G. Kulichikhin. — M. : Khimiya, 1977. — P. 240.
4. *Kapustin, A. P.* Experimental Methods for Investigation of Liquid Crystals. — M. : Nauka, 1978. — P. 368.
5. Liquid Crystal Polymers / ed. by N. A. Platé. — M. : Khimiya, 1988; Plenum, N. Y., 1993. — P. 416.
6. *Gennes, P. G. de* The Physics of Liquid Crystals. Cambridge Univ. — L. : Press, 1974; M. : Mir, 1977. — P. 400.
7. Liquid Crystalline Order in Polymers / ed. by A. Blumstein. — N. Y. : Academic, 1978; M. : Meditsina, 1985. — P. 352.
8. Liquid Crystals / ed. by S. I. Zhdanov. — M. : Khimiya, 1979. — P. 328.
9. *Platé, N. A.* Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals / N. A. Platé, V. P. Shibaev. — M. : Mir, 1981; N. Y. : Plenum, 1988. — P. 304.
10. *Filippov, A. P.* // Polym. Sci. — 2004. — B., 46. — P. 46–66.
11. *Каргин, В. А., Слонимский, Г. Л.* // Ж. физ. химии. — 1941. — 15. — P. 1022.
12. *Maret, G., Dransfeld K.* // Biomolecules and polymers in high steady magnetic fields / ed. by Dr. Fritz Herlach. — Berlin : Heidelberg ; N. Y. ; Tokyo : Springer-Verlag. — 1985. — V. 57. — P. 143.
13. *Kimura, N.* // T. Polym. — 2003. — J., 35. — P. 823.
14. *Moore, J. S., Stupp, S. I.* // I. Macromolecules. — 1987. — V. 20. — P. 282.
15. *Кестельман, В. Н.* Физические методы модификации полимерных материалов. — M. : Химия, 1980. — С. 220.
16. *Mikelson, A. E., Karklin, Ya. Kh.* // Control J. Cryst. Growth. — 1981. — V. 52. — P. 524.
17. *Родин, Ю. П.* // Механика композитных материалов. — 1991. — № 3. — С. 490.
18. *Kimura, T., Yoshino, M., Yamane, T., Yamato, M., Tobita, M.* // Langmuir. — 2004. — V. 20. — P. 5669.
19. *Kimura, T., Yamato, M., Koshimizu, W., Koike, M., Kawai, T.* // Langmuir. — 2000. — V. 16. — P. 858.
20. *Yamagishi, A., Takeuchi, T., Higashi, T., Date, M.* // J. Phys. Soc. Jpn. — 1989. — V. 58. — P. 2280.
21. *Kawai, T., Kimura, T.* // Polymer. — 2000. — V. 41. — P. 155.

22. Ezure, H., Kimura, T., Ogawa, S., Ito, E. // *Macromolecules*. — 1997. — V. 30. — P. 3600.
23. Kimura, T., Kawai, T., Sakamoto, Y. // *Polym. Commun.* — 2000. — V. 41. — P. 809.
24. Sata, H., Kimura, T., Ogawa, S., Yamato, M., Ito, E. // *Polymer*. — 1996. — V. 37. — P. 1879.
25. Sata, H., Kimura, T., Ogawa, S., Ito, E. // *Polymer*. — 1998. — V. 39. — P. 6325.
26. Kimura, T. // *Mater. Trans.* — 2003. — V. 44. — P. 2520.
27. Kimura, T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2001. — V. 40. — P. 6818.
28. Мирошниченко, В. Ф. // *Пластические массы*. — 1970. — № 10. — С. 35.
29. Kimura, F., Tamura, M., Hirai, A., Ikuno, M., Horii, F. // *Langmuir*. — 2005. — V. 21. — P. 2034.
30. Sugiyama, J., Chanzy, H., Maret, G. // *Macromolecules*. — 1992. — V. 25. — P. 4232.
31. Revol, J. F., Godbout, L., Dong, X. M., Gray, D. G., Chanzy, H., Maret, G. // *Liq. Cryst.* — 1994. — V. 16. — P. 127.
32. Maret, G., Dransfeld, K. // *Physica B + C*. — 1977. — V. 86–88. — P. 1077.
33. Hamza, S. E. E. // *American Journal of Fluid Dynamics*. — 2017. — V. 7. — № 1. — P. 23–40.
34. Guo, C., Kaufman, L. J. // *Biomaterials*. — 2007. — V. 28. — P. 1105.
35. Kwon, S., Kim, B. J., Lim, H. K., Kang, K., Yoo, S. H., Gong, J., Yoon, E., Lee, J., Choi, I. S., Kim, H., Lee, H. S. // *Nat. Commun.* — 2015. — V. 6. — P. 1.
36. Fraden, S., Hurd, A. J., Meyer, R. B., Cahoon, M., Caspar, D. L. // *J. Phys. Colloq.* — 1985. — V. 46. — P. 85.
37. Ebert, F., Thurn-Albrecht, T. // *Macromolecules*. — 2003. — V. 36. — P. 8685.
38. Yamato, M., Kimura, T. // *Sci. Tech. Adv. Mater.* — 2006. — V. 7. — P. 337.
39. Kawai, T., Kimura, T. // *Macromolecules*. — 2000. — V. 33. — P. 8421.
40. Carrido, L. // *J. Polymer Sci. B. Polymer Phys.* — 2010. — V. 48. — P. 1009.
41. Gennes, P. G. de // *Solid State Comm.* — 1968. — V. 6. — P. 163.
42. Meuer, R. B. // *Appl. Phys. Lett.* — 1968. — V. 14. — P. 208.



43. *Chandrasekhar, S.* Liquid crystals. Cambridge Univ. — L. : Press ; M. : Mir, 1977. — P. 460.
44. *Iizuka, E.* // Polymer J. — 1973. — V. 4. — P. 401.
45. *DuPre, D. B., Duke, R. W., Hines, W. A., Samulski, E. T.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1976. — V. 40. — P. 247.
46. *Patel, D. L., DuPre, D. B.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1979. — V. 53. — P. 323.
47. *Anwer, A., Windle, A. H.* // Polymer. — 1993. — V. 34. — P. 3347.
48. *Anwer, A., Windle, A. H.* // Polymer. — 1991. — V. 32. — P. 103.
49. *Moore, J. S., Stupp, S. I.* // Macromolecules. — 1987. — V. 20. — P. 273.
50. *Miller, W. G., Wu, C. C., Wee, E. L., Santee, G. L., Rai, J. H., Goebel, K. D.* // Pure Appl. Chem. — 1974. — V. 38. — P. 37.
51. *Бартенев, Г. М.* Физика полимеров / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. — Л. : Химия, 1990. — С. 432.
52. *Гроссберг, А. Ю.* Статистическая физика макромолекул / А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов. — М. : Наука, 1989. — С. 344.
53. *Браут, Р.* Фазовые переходы. — М. : Мир, 1967. — С. 288.
54. *Стенли, Г.* Фазовые переходы и критические явления. — М. : Мир, 1973. — С. 419.
55. *Кленин, В. И.* Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. — Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1995. — С. 736.
56. *Папков, С. П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. — М. : Химия, 1971. — С. 362.
57. *Папков, С. П.* Студнеобразное состояние полимеров. — М. : Химия, 1974. — С. 256.
58. *Папков, С. П.* Равновесие фаз в системе «полимер — растворитель». — М. : Химия, 1981. — С. 272.
59. *Нестеров, А. Е.* Фазовое состояние растворов и смесей полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. — Киев : Наук. думка, 1987. — С. 168.
60. *Будтов, В. П.* Физическая химия растворов полимеров. — СПб. : Химия, 1992. — С. 384.
61. *Вшивков, С. А.* Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. — Свердловск : Изд-во Урал. ун-та, 1991. — С. 100.
62. *Вшивков, С. А.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем / С. А. Вшивков, Е. В. Русинова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2001. — С. 172.
63. *Vshivkov, S. A.* Phase transitions of polymer systems in external fields. — Ekaterinburg : AMB Press, 2015. — P. 324.

64. Вишивков, С. А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. — СПб. : Лань, 2013. — С. 368.
65. Frenkel, S. // Pure Appl. Chem. — 1974. — V. 38. — P. 117.
66. Вишивков, С. А. Фазовые и структурные переходы жидкокристаллических наносистем. — СПб. : Лань, 2012. — С. 112.
67. Чалых, А. Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем / А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, Ю. М. Михайлов. — М. : Янус-К, 1998. — С. 216.
68. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров. — М. : Химия, 1980. — С. 304.
69. Малкин, А. Я., Куличихин, С. Г. // Высокомолек. соед. Б. — 1996. — Т. 38. — С. 362.
70. Вишивков, С. А., Куличихин, С. Г., Русинова, Е. В. // Успехи химии. — 1998. — Т. 67. — С. 261.
71. Фрэнсис, А. Равновесие «жидкость — жидкость». — М. : Химия, 1969. — С. 238.
72. Тагер, А. А. Основы учения о растворах неэлектролитов. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 1993. — С. 312.
73. Tager, A. Physical chemistry of polymers. — М. : Mir Publishers, 1978. — P. 654.
74. Жидкие кристаллы / под ред. С. И. Жданова. — М. : Химия, 1979. — С. 327.
75. Robinson, C. // Trans. Faraday Soc. — 1956. — V. 52. — P. 571.
76. Robinson, C., Ward, J. C., Buvers, R. B. // Disc. Faraday Soc. — 1958. — V. 25. — P. 29.
77. Onsager, L. // N. Y. Acad. Sci. — 1949. — V. 51. — P. 627.
78. Flory, P. J. // Proc. Roy. Soc. A. — 1956. — V. 234. — P. 73.
79. Miller, W. G., Wu, C. C., Wee, E. L., Santee, G. L., Rai, J. H., Gaebel, K. G. // Pure and Appl. Chem. — 1974. — V. 38. — P. 37.
80. Wee, E. L., Miller, W. G. // J. Phys. Chem. — 1971. — V. 75. — P. 1446.
81. Miller, W. G., Kou, L., Tohyama, K., Voltaggio, V. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. — 1978. — V. 65. — P. 91.
82. Miller, W. G. // Ann. Rev. Phys. Chem. — 1978. — V. 29. — P. 519.
83. Иовлева, М. М., Папков, С. П., Милькова, Л. П., Калмыкова, В. Д., Волохина, А. В., Кудрявцев, Г. И. // Высокомолек. соед. Б. — 1976. — Т. 18. — С. 830.
84. Соколова, Т. С., Ефимова, С. Г., Волохина, А. В., Кудрявцев, Г. И., Папков, С. П. // Высокомолек. соед. А. — 1973. — Т. 15. — С. 2501.

85. *Andreeva, V. M., Konevets, V. I., Tager, A. A.* // *Vysokomol. Soedin. B.* — 1981. — V. 23. — P. 538.
86. *Sasaki, S., Tokuma, K., Uematsu, I.* // *Polymer Bulletin.* — 1983. — V. 10. — P. 539.
87. *Papkov, S. P., Kulichikhin, V. G., Kalmykova, V. D., Malkin, A. Ya.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* — 1974. — V. 12. — P. 1753.
88. *Nakajima, A., Hirai, T., Hayashi, T.* // *Polym. Bulletin.* — 1978. — V. 1. — P. 143.
89. *Kiss, G., Porter, R. S.* // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* — 1977. — V. 18. — P. 185.
90. *Лукашова, Н. В., Волохина, А. В., Папков, С. П.* // *Высокомолек. соед. Б.* — 1978. — Т. 20. — С. 151.
91. *Коневец, Б. И., Андреева, В. М., Тагер, А. А., Ершова, И. А., Колесникова, Е. Н.* // *Высокомолек. соед. А.* — 1985. — Т. 27. — С. 959.
92. *Aharoni, S. M., Walsh, E. K.* // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* — 1979. — V. 17. — P. 321.
93. *Иовлева, М. М., Бандурян, С. И.* // *Высокомолек. соед.* — 2010. — Т. 52. — С. 2033.
94. *Salaris, F., Valenti, B., Costa, G., Ciferri, A.* // *Makromol. Chem.* — 1976. — V. 177. — P. 3073.
95. *Сибирев, А. Л.* *Химия и хим. технология* / А. Л. Сибирев, Д. В. Ермилов, Н. Б. Козлова. — Иваново, 2003. — С. 55.
96. *Кольцов, А. И., Рот, X., Шабсельс, Б. М.* // *Высокомолек. соед. Б.* — 1991. — Т. 33. — С. 507.
97. *Кольцов, А. И., Бельникович, Н. Г., Грибанов, А. В., Папков, С. П., Френкель, С. Я.* // *Высокомолек. соед. Б.* — 1973. — Т. 15. — С. 645.
98. *Кольцов, А. И., Капралова, В. М., Рот, X., Хачатуров, А. С., Шабсельс, Б. М.* // *Высокомолек. соед. Б.* — 1995. — Т. 37. — С. 1765.
99. *Werbowski, R., Gray, D.* // *Macromolecules.* — 1980. — V. 13. — P. 261.
100. *Conio, G., Bianchi, E., Ciferri, A., Tealdi, A., Aden, M. A.* // *Macromolecules.* — 1983. — V. 16. — P. 1264.
101. *Fried, F., Gilli, J. M., Sixou, P.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1983. — V. 98. — P. 209.
102. *Бельникович, Н. Г., Болотникова, Л. С., Куценко, Л. И., Панов, Ю. Н., Френкель, С. Я.* // *Высокомолек. соед. Б.* — 1985. — Т. 27. — С. 332.
103. *Navard, P., Haudin, I. M., Dayan, D. G.* // *Macromolecules.* — 1981. — V. 14. — P. 715.

104. *Nystrom, B., Bergman, R.* // *Eur. Polym. J.* — 1978. — V. 14. — P. 431.
105. *Meeten, G. H., Navard, P.* // *Polymer.* — 1982. — V. 23. — P. 1727.
106. *Werbowskyj, R. S., Gray, D. G.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1976. — V. 34. — P. 97.
107. *Werbowskyj, R. S., Gray, D. G.* // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* — 1979. — V. 20. — P. 102.
108. *Werbowskyj, R. S., Gray, D. G.* // *Macromolecules.* — 1980. — V. 13. — P. 69.
109. *Yunusov, B. Yu., Khanchich, O. A., Dibrova, A. K., Primkulova, M. T., Serkov, A. T.* // *Vysokomol. Soedin. B.* — 1982. — V. 24. — P. 414.
110. *Iovleva, M. M.* // *Vysokomol. Soedin. A.* — 1989. — V. 31. — P. 808.
111. *Shimura, K., White, J. L., Feller, J. F.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1981. — V. 26. — P. 2165.
112. *Charlet, G., Gray, D. G.* // *Macromolecules.* — 1987. — V. 20. — P. 33.
113. *Fortin, S., Charlet, G.* // *Macromolecules.* — 1989. — V. 22. — P. 2286.
114. *Голова, Л. К., Куличихин, В. Г., Панков, С. П.* // *Высокомолек. соед. А.* — 1986. — Т. 28. — С. 1795.
115. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V.* // *Polym. Sci. A.* — 2008. — V. 50. — P. 725.
116. *Вишиков, С. А., Галяс, А. Г.* // *Химия и хим. технология.* — 2008. — Т. 51. — С. 78.
117. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V., Galyas, A. G.* // *European Polym. J.* — 2014. — V. 59. — P. 326.
118. *Vshivkov, S. A.* *Thermodynamics. Physical chemistry of aqueous systems.* In *Tech.* — Croatia, 2011. — P. 407.
119. *Vshivkov, S. A., Soliman, T. S.* // *Polymer Science. A.* — 2016. — V. 58. — P. 499.
120. *Вишиков, С. А., Бызов, А. А.* // *Высокомолек. соед. А.* — 2013. — Т. 55. — С. 170.
121. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V., Kutsenko, L. I.* // *Polym. Sci. B.* — 2007. — V. 49. — P. 114.
122. *Vshivkov, S. A., Soliman, T. S.* // *Polymer Science. Ser. A.* — 2016. — V. 58. — № 3. — P. 307.
123. *Вишиков, С. А.* *Фазовые и структурные переходы жидкокристаллических наносистем.* — СПб. : Лань, 2012. — С. 112.

124. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V.* // Polym. Sci. B. — 2007. — V. 49. — P. 229.
125. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V.* // Polym. Sci. A. — 2008. — V. 50. — P. 135.
126. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V.* // Russ. J. Appl. Chem. — 2011. — V. 84. — P. 1830.
127. *Вишиков, С. А., Русинова, Е. В.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2007. — Т. 50. — С. 10.
128. *Русинова, Е. В., Вишиков, С. А.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2007. — Т. 50. — С. 17.
129. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V., Kutsenko, L. I.* // Polym. Sci. B. — 2007. — V. 49. — P. 152.
130. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V., Kutsenko, L. I., Galyas, A. G.* // Polym. Sci. A. — 2007. — V. 49. — P. 200.
131. *Vshivkov, S. A., Rusinova, E. V., Kudrevatykh, N. V., Galyas, A. G., Alekseeva, M. S., Kuznetsov, D. K.* // Polym. Sci. A. — 2006. — V. 48. — P. 1115.
132. *Вишиков, С. А., Адамова, Л. В., Липова, Б. И.* // Высокомолек. соед. А. — 2012. — Т. 54. — С. 1589.
133. *Френкель, С. Я., Ельяшевич, Г. К.* Структура полимеров // Энциклопедия полимеров. — 1977. — Т. 3. — С. 550.
134. *Цветков, В. Н.* // Высокомолек. соед. А. — 1978. — Т. 20. — С. 2066.
135. *Цветков, В. Н.* // Высокомолек. соед. А. — 1974. — Т. 16. — С. 944.
136. *Панов, В. П., Жбанков, Р. Г., Малахов, Р. А.* // Высокомолек. соед. А. — 1970. — Т. 12. — С. 2435.
137. *Рюмцев, Е. И., Алиев, Ф. М., Витовская, М. Г., Уринов, Э. У., Цветков, В. Н.* // Высокомолек. соед. А. — 1975. — Т. 17. — С. 2676.
138. *Погодина, Н. В., Тарабукина, Е. Б., Старченко, Л. В., Марченко, Г. Н., Цветков, В. Н.* // Высокомолек. соед. А. — 1980. — Т. 22. — С. 2219.
139. *Рюмцев, Е. И., Андреева, Л. Н., Погодина, Н. В., Уринов, Э. У., Куценко, Л. И., Лавренко, П. Н.* // Высокомолек. соед. А. — 1975. — Т. 17. — С. 61.
140. *Погодина, Н. В., Поживилко, К. С., Даутценберг, Х., Липов, К. И., Филипп, Б., Рюмцев, Е. И., Цветков, В. Н.* // Высокомолек. соед. Б. — 1976. — Т. 18. — С. 851.
141. *Цветков, В. Н., Кудрявцев, Г. И., Рюмцев, Е. И., Николаев, В. Л., Калмыкова, В. Д., Волохина, А. В.* // Докл. АН СССР. — 1975. — Т. 2224. — С. 398.

142. Витовская, М. Г., Бушин, С. В., Калмыков, В. Д., Волохина, А. В., Кудрявцев, Г. И., Цветков, В. Н. // Высокомолек. соед. Б. — 1976. — Т. 18. — С. 588.
143. Цветков, В. Н., Штенникова, И. Н., Пекер, Т. В., Кудрявцев, Г. И., Волохина, А. В., Калмыкова, В. Д. // Докл. АН СССР. — 1976. — Т. 231. — С. 1373.
144. Витовская, М. Г., Лавренко, П. Н., Окатова, О. В., Астапенко, Э. Л., Николаев, В. Я., Калмыков, В. Д., Волохина, А. В., Кудрявцев, Г. И., Цветков, В. Н. // Высокомолек. соед. А. — 1977. — Т. 19. — С. 1966.
145. Витовская, М. Г., Цветков, В. Н. // Высокомолек. соед. А. — 1976. — Т. 18. — С. 395.
146. Arpin, M., Strazielle, C. Conformation of aromatic polyamides in solution dilute danee sulfuric acid solution concentrated. I. Study by viscosity and light scattering // Makromolek. Chem. — 1975. — V. 177. — P. 581–584.
147. Arpin, M., Strazielle, C., Weill, G., Benoit, H. // Polymer. — 1977. — V. 18. — P. 262.
148. Arpin, M., Strazielle, C. // Polymer. — 1977. — V. 18. — P. 591.
149. Бириштейн, Т. М. // Высокомолек. соед. А. — 1977. — Т. 19. — С. 54.
150. Hummel, J. P., Erman, B., Flory, P. J. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. — 1979. — V. 20. — P. 74.
151. Laupretre, F., Monnerie, L. // Europ. Polym. J. — 1978. — V. 14. — P. 415.
152. Цветков, В. Н., Котон, М. М., Штенникова, И. Н., Лавренко, П. Н., Пекер, Т. В., Окатова, О. В., Новаковский, В. Б., Носова, Г. И. // Высокомолек. соед. А. — 1979. — Т. 21. — С. 1711.
153. Doty, P., Holtzer, A., Blout, E., Hargitay, B. // J. Am. Chem. Soc. — 1954. — V. 76. — P. 4493.
154. Doty, P., Bradbury, J. H., Holtzer, A. H. // J. Am. Chem. Soc. — 1956. — V. 78. — P. 947.
155. Doty, P., Yang, J. T. // J. Am. Chem. Soc. — 1956. — V. 78. — P. 498.
156. Zimm, B. H., Doty, P., Iso, K. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 1959. — V. 45. — P. 1601.
157. Yang, J. T. // J. Am. Chem. Soc. — 1958. — V. 80. — P. 1783.
158. Wallach, M. L., Benoit, H. // J. Polym. Sci. — 1962. — V. 57. — P. 41.

159. Цветков, В. Н., Митин, Ю. В., Штенникова, И. Н., Глушенкова, В. Р., Тарасова, Г. В., Сказка, В. С., Никитин, Н. А. // Высокомолек. соед. — 1965. — Т. 7. — С. 1098.
160. Цветков, В. Н., Штенникова, И. Н., Рюмцев, Е. И., Сказка, В. С. // Высокомолек. соед. — 1965. — Т. 7. — С. 1111.
161. Tsvetkov, V. N., Shtennikova, I. N., Rjumzev, B. I., Pirogova, G. F. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. — 1965. — V. 2. — P. 1.
162. Янг, Д. Дисперсия оптического вращения // Новейшие методы исследования полимеров / под ред. Б. Ки. — М. : Мир, 1966. — С. 90.
163. Фрисман, Э. В., Дадиванян, А. К. // Высокомолек. соед. — 1966. — Т. 8. — С. 1359.
164. Сказка, В. С., Любина, С. Я., Тарасова, Г. В., Кленин, С. И., Цветков, В. Н. // Высокомолек. соед. А. — 1976. — Т. 8. — С. 1381.
165. Волчек, Б. З., Згонник, В. Н., Короткина, О. З., Пуркина, А. В., Эскин, В. Е. // Высокомолек. соед. Б. — 1976. — Т. 18. — С. 564.
166. Bianchi, E. J., Ciferri, A., Tealdi, A., Krigbaum, W. E. // Polym. Sci. Polym. Phys. — 1979. — V. 17. — P. 2091.
167. Kihara, H. // Polym. J. — 1977. — V. 9. — P. 443.
168. Gupta, A. K., Shazielle, C., Marchal, E., Benoit, H. // Biopolymer. — 1977. — V. 16. — P. 1159.
169. Sakamoto, R. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. — 1979. — V. 20. — P. 1027.
170. Вольнский, А. Л., Змиенко, Н. Б., Бакеев, Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. — 1971. — Т. 13. — С. 44.
171. Шалтыко, Л. Г., Шепелевский, А. А. // Высокомолек. соед. Б. — 1968. — С. 639.
172. Френкель, С. Я. Дополнения редактора к книге П. Джейла «Полимерные монокристаллы». — Л. : Химия, 1968. — С. 492.
173. Шалтыко, Л. Г., Шепелевский, А. А., Френкель, С. Я. // Молекулярная биология. — 1968. — Т. 2. — С. 29.
174. Tsujita, Y., Yamanaka, I., Takizawa, A. // Polym. J. — 1979. — V. 11. — P. 749.
175. Gennes, P. G. de, Pincus, P. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. — 1977. — V. 18. — P. 161.
176. Rajan, V. T., Woo, Chia-Wei // Phys. Rev. A. — 1980. — V. 21. — P. 990.
177. Wong, G. P., Ohnuma, H., Berry, G. C. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. — 1978. — V. 65. — P. 173.
178. Baird, D. G., Smith, J. K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. — 1978. — V. 6. — P. 61.

179. Лавренко, П. Н., Окатова, О. В. // Высокомолек. соед. Б. — 1981. — Т. 23. — С. 206.
180. Малкин, А. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под ред. А. Я. Малкин, С. П. Папкова. — М.: Химия, 1980. — С. 280.
181. Папков, С. П. // Высокомолек. соед. А. — 1977. — Т. 19. — С. 3.
182. Калмыкова, В. Д., Кудрявцев, Г. И., Папков, С. П., Волохина, А. В., Иовлева, М. М., Милькова, Л. П., Куличихин, В. Г., Бандурян, С. И. // Высокомолек. соед. Б. — 1971. — Т. 13. — С. 707.
183. Соколова, Т. С., Ефимова, С. Г., Волохина, А. В., Кудрявцев, Г. И., Папков, С. П. // Высокомолек. соед. А. — 1973. — Т. 15. — С. 2501.
184. Arpin, M., Strazielle, C., Skoulios, A. // J. Phys. (France). — 1977. — V. 38. — P. 307.
185. Иовлева, М. М., Бандурян, С. И., Иванова, Н. А., Платонов, В. Н., Милькова, Л. П., Ханин, З. С., Волохина, А. В., Папков, С. П. // Высокомолек. соед. Б. — 1979. — Т. 21. — С. 351.
186. Прозорова, Г. Е., Иовлева, М. М., Смирнова, В. Н., Токарев, А. В., Авророва, Л. В., Волохина, А. В., Кудрявцев, Г. И., Папков, С. П. // Высокомолек. соед. Б. — 1981. — Т. 23. — С. 134.
187. Папков, С. П., Иовлева, М. М., Бандурян, С. И., Иванова, Н. А., Андреева, И. Н., Калмыкова, В. Д., Волохина, А. В. // Высокомолек. соед. — 1978. — Т. 20. — С. 658.
188. Иовлева, М. М., Бандурян, С. И., Иванова, Н. А., Платонов, В. Н., Милькова, Л. П., Ханин, З. С., Волохина, А. В., Папков, С. П. // Высокомолек. соед. Б. — 1979. — Т. 21. — С. 351.
189. Прозорова, Г. Е., Иовлева, М. М., Смирнова, В. Н., Токарев, А. В., Авророва, Л. В., Волохина, А. В., Кудрявцев, Г. И., Папков, С. П. // Высокомолек. соед. Б. — 1981. — Т. 23. — С. 134.
190. Грибанов, А. В., Кольцов, А. И. // Высокомолек. соед. Б. — 1978. — Т. 20. — С. 691.
191. Panar, M., Bestel, F. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. — 1976. — V. 17. — P. 65.
192. Иовлева, М. М., Прозорова, Г. Е., Смирнова, В. Н., Папков, С. П. // Высокомолек. соед. А. — 1981. — Т. 23. — С. 2092.
193. Panar, M., Bestel, F. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. — 1976. — V. 17. — P. 65.
194. Иовлева, М. М., Прозорова, Г. Е., Смирнова, В. Н., Папков, С. П. // Высокомолек. соед. А. — 1981. — Т. 23. — С. 2092.



195. Панфилова, А. А., Платонов, В. А., Куличихин, В. Г., Калмыкова, В. Д., Папков, С. П. // Коллоидный журн. — 1975. — Т. 37. — С. 210.
196. Вассерман, Л. А., Барашкова, И. И., Васильев, В. Г., Папков, В. С., Салазкин, С. Н., Вассерман, А. М. // Высокомолек. соед. А. — 2014. — Т. 56. — С. 13.
197. Schulz, L., Seger, B., Burchard, W. // Macromol. Chem. Phys. — 2000. — V. 201. — P. 2008.
198. Saalwachter, K., Burchard, W., Klufers, P., Kettenbach, G., Mayer, P., Klemm, D., Dugarmaa, S. // Macromolecules. — 2000. — V. 33. — P. 4094.
199. Burchard, W., Schemidt, M., Stockmayer, W. H. // Macromolecules. — 1980. — V. 13. — P. 1265.
200. Kamide, K., Saito, M. // Adv. Polym. Sci. — 1987. — V. 83. — P. 1.
201. Vshivkov, S. A., Galyas, A. G., Kutsenko, L. I., Tyukova, I. S., Terziyan, T. V., Shepetun, A. V. // Polym. Sci. A. — 2011. — V. 53. — P. 1.
202. Vshivkov, S. A., Galyas, A. G. // Polym. Sci. A. — 2011. — V. 53. — P. 1032.
203. Трошенкова, С. В., Сашина, Е. С., Новоселов, Н. П. // Жур. общей химии. — 2010. — Т. 80. — С. 479.
204. Волкова, Л. А., Куценко, Л. И., Кулакова, О. М., Мельцер, Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. — 1986. — Т. 28. — С. 27.
205. Kuhn, W., Moser, P. // Makromolek. Chem. — 1961. — V. 44–46. — P. 71.
206. Sharples, A., Swinton, F. L. // J. Polym. Sci. — 1961. — V. 50. — P. 53.
207. Вишивков, С. А. // Высокомолек. соед. А. — 1991. — Т. 33. — С. 600.
208. Вишивков, С. А., Русинова, Е. В., Зарубин, Г. Б., Дубчак, В. Н. // Высокомолек. соед. А. — 1996. — Т. 38. — С. 868.
209. Тагер, А. А., Аникеева, А. А., Андреева, В. М., Вишивков, С. А. // Высокомолек. соед. Б. — 1972. — Т. 14. — С. 231.
210. Вишивков, С. А. // Высокомолек. соед. А. — 1986. — Т. 28. — С. 2601.
211. Delmas, G., Patterson, D. // Polymer. — 1966. — V. 7. — P. 513.
212. Тагер, А. А., Адамова, Л. В., Цилипоткина, М. В., Кулешиова, Р. К., Федотова, С. В. // Высокомолек. соед. А. — 1974. — Т. 16. — С. 203.

213. *Тагер, А. А., Вишников, С. А., Андреева, В. М., Секачѣва, Т. В.* // Высокомолек. соед. А. — 1974. — Т. 16. — С. 9.
214. *Тагер, А. А., Вишников, С. А., Андреева, В. М., Тарасова, Р. Н.* // Высокомолек. соед. Б. — 1976. — Т. 18. — С. 592.
215. *Heskin, M., Guillet, J. E.* // J. Macromolec. Sci. A. — 1968. — V. 2. — P. 1444.
216. *Тагер, А. А., Вишников, С. А., Приданникова, Н. А.* // Высокомолек. соед. А. — 1979. — Т. 21. — С. 566.
217. *Heller, W., Bhathagar, H. L., Nakagaki, M.* // J. Chem. Phys. — 1962. — V. 36. — P. 1163.
218. *Heller, W., Pangonis, W. L.* // J. Chem. Phys. — 1957. — V. 26. — P. 498.
219. *Кленин, В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин. — Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1977. — С. 177.
220. *Onogi, S., Asada, T.* // Rheology. — 1980. — V. 1. — P. 127.
221. *Wissbrun, K. F.* // J. Rheol. — 1981. — V. 25. — P. 619.
222. *Kulichikhin, V. G., Malkin, A. Ya., Papkov, S. P.* // Polym. Sci. U.S.S.R. — 1984. — V. 26. — P. 499.
223. *Куличихин, В. Г., Петрова, Л. В., Ханчич, О. А., Диброва, А. К., Коган, Е. Г.* // Хим. волокна. — 1985. — № 2. — С. 42.
224. *Hermans, J.* // Colloid Sci. — 1962. — V. 17. — P. 638.
225. *Yang, J. T.* // J. Am. Chem. Soc. — 1959. — V. 81. — P. 3902.
226. *Yang, J. T.* // J. Am. Chem. Soc. — 1958. — V. 80. — P. 1783.
227. *Iizuka, E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1974. — V. 25. — P. 287.
228. *Robinson, C., Ward, J. C., Beevers, R. B.* // Disc. Faraday Soc. — 1958. — V. 25. — P. 29.
229. *Kiss, G., Porter, R. S.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. — 1979. — V. 30. — P. 45.
230. *Kiss, G., Porter, R. S.* // Mol. Cryst. Liquid Cryst. — 1980. — V. 60. — P. 267.
231. *Asada, T.* // Amer. Chem. Polym. Prepr. — 1979. — V. 20. — P. 70.
232. *Kulichikhin, V. G., Makarova, V. V., Tolstykh, M. Yu., Vasil'ev, G. B.* // Polym. Sci. A. — 2010. — V. 52. — P. 1196.
233. *Hermans, J.* // Colloid Sci. — 1962. — V. 17. — P. 638.
234. *Yang, J. T.* // J. Am. Chem. Soc. — 1959. — V. 81. — P. 3902.
235. *Yang, J. T.* // J. Am. Chem. Soc. — 1958. — V. 80. — P. 1783.
236. *Iizuka, E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1974. — V. 25. — P. 287.

237. Robinson, C., Ward, J. C., Beevers, R. B. // Disc. Faraday Soc. — 1958. — V. 25. — P. 29.
238. Kiss, G., Porter, R. S. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. — 1979. — V. 30. — P. 45.
239. Kiss, G., Porter, R. S. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. — 1980. — V. 60. — P. 267.
240. Asada, T. // Amer. Chem. Polym. Prepr. — 1979. — V. 20. — P. 70.
241. Kulichikhin, V. G., Makarova, V. V., Tolstykh, M. Yu., Vasil'ev, G. B. // Polym. Sci. A. — 2010. — V. 52. — P. 1196.
242. Kulichikhin, V. G., Makarova, V. V., Tolstykh, M. Yu., Picken, S. J., Mendes, E. // Polym. Sci. A. — 2011. — V. 53. — P. 748.
243. Vasilyev, G. B., Makarova, V. V., Rebrov, A. V., Malkin, A. Ya., Kulichikhin, V. G. // Polym. Sci. A. — 2010. — V. 52. — P. 60.
244. Куличихин, В. Г., Петрова, Л. В., Ханчич, О. А., Диброва, А. К., Коган, Е. Г. // ХИМ. волокна. — 1985. — № 2. — С. 42.
245. Suto, S. // J. Poly. Sci.: Poly. Phys. Ed. — 1984. — V. 22. — P. 637.
246. Suto, S., Ohshiro, M., Nishibori, W., Tomita, H., Karasawa, M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1988. — V. 35. — P. 407.
247. Suto, S., Goton, H., Nishibori, W., Karasawa, M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1988. — V. 37. — P. 1147.
248. Onogi, S., Asada, T. // Rheology. — 1980. — V. 1. — P. 127.
249. Asada, T., Hayaahida, S., Onogi, S. // Repts. Progr. Polym. Phys. Jap. — 1980. — V. 23. — P. 145.
250. Deyan, S., Gilli, M., Sixou, P. // J. Appl. Polym. Sci. — 1983. — V. 28. — P. 1527.
251. Dayan, S., Maissa, P., Vellutini, M. J., Sixou, P. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. — 1982. — V. 20. — P. 33.
252. Бельникевич, Н. Г., Болотникова, Л. С., Куценко, Л. И., Панов, Ю. Н., Френкель, С. Я. // Высокомолек. соед. — 1985. — Т. 27. — С. 332.
253. Волкова, Л. А., Куценко, Л. И., Кулакова, О. М., Мельцер, Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. — 1986. — Т. 28. — С. 27.
254. Asada, T., Onogi, S. // Polym. Eng. Rev. — 1983. — V. 3. — P. 323.
255. Kamide, K., Akajima, K., Matsui, T. // Polym. J. — 1986. — V. 18. — P. 273.
256. Navard, P., Haudin, J. M. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. — 1986. — V. 24. — P. 189.

257. *Китаев, Е. В.* Курс общей электротехники / Е. В. Китаев, Н. Ф. Гревцев. — М. : Сов. наука, 1945. — С. 613.

258. *Malkin, A. Ya.* Rheology: Concepts, Methods and Applications / A. Ya. Malkin, A. I. Isayev. — Toronto : ChemTec Publishing, 2012. — P. 462.

259. *Papkov, S. P., Kulichikhin, V. G., Kalmykova, V. D., Malkin, A. Ya.* // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. — 1974. — V. 12. — P. 1753.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Условные обозначения и принятые сокращения .....	3
Введение .....	4
Глава 1. Теоретическое обоснование влияния магнитного поля на поведение диамагнитных макромолекул .....	6
1.1. Общие сведения .....	6
1.2. Теория фазовых переходов полимерных систем в магнитном поле .....	9
Глава 2. Влияние магнитного поля на фазовые диаграммы систем с жидкокристаллическими переходами .....	12
2.1. Общие положения .....	12
2.2. Влияние напряженности магнитного поля на фазовые переходы .....	21
2.3. Влияние концентрации полимера на фазовые переходы в магнитном поле .....	22
2.4. Энергия магнитного поля, запасаемая растворами .....	25
Глава 3. Влияние магнитного поля на структуру жидкокристаллических растворов полимеров .....	29
3.1. Общие положения .....	29
3.2. Влияние магнитного поля на размеры супрамолекулярных частиц в растворах производных целлюлозы .....	41
Глава 4. Реологические свойства жидкокристаллических растворов полимеров .....	50
4.1. Общие положения .....	50
4.2. Влияние магнитного поля на реологические свойства растворов .....	53
4.3. Релаксационный характер реологического поведения растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле и в его отсутствие .....	61
Заключение .....	66
Литература .....	70

*Сергей Анатольевич ВШИВКОВ,  
Елена Витальевна РУСИНОВА*

**ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ  
ПОВЕДЕНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ  
В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

*Учебное пособие*

Зав. редакцией  
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*  
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*  
Подготовка макета *А. Д. Антипин*  
Корректор *Т. А. Кошелева*  
Выпускающий *Т. С. Симонова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 31.05.18.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 4,62. Тираж 100 экз.

Заказ № 332-18.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.