

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. С. А. Вшивков*, Е. В. Русинова, А. Г. Галяс

Уральский федеральный университет 620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

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

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 13.06.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Методами поляризационной и сканирующей электронной микроскопии, сорбции паров воды изучена структура и свойства плёночных композиционных наноматериалов на основе гидроксиэтилцеллюлозы и углеродных нанотрубок, полученных в магнитном поле и вне поля. Плёнки являются анизотропными, что обусловлено образованием жидкокристаллической фазы при испарении растворителя из раствора. Наложение магнитного поля приводит к ориентации макромолекул и углеродных нанотрубок в пленках, что способствует уплотнению структуры плёнок и уменьшению их способности сорбировать пары воды. Рассчитаны энергии Гиббса взаимодействия с водой плёнок гидроксиэтилцеллюлоза/углеродные нанотрубки, полученных в магнитном поле и вне поля. Для плёнок, полученных в магнитном поле, обнаружено уменьшение отрицательных значений энергий Гиббса, что свидетельствует об ухудшении их взаимодействия с водой. С введением углеродных нанотрубок в гидроксиэтилцеллюлозу этот эффект проявляется в большей степени.

DOI: 10.31857/S2308112024030052, EDN: LWUIOL

ВВЕДЕНИЕ

Современную эпоху характеризуют как век полимерных композиционных материалов [1–3]. Одной из наиболее значимых областей исследований является изучение наноматериалов на основе полимеров и углеродных нанотрубок и их применение. Полимерные матрицы по сравнению с металлическими имеют ряд преимуществ, таких как невысокая плотность, низкая стоимость, хорошая обрабатываемость, химическая стойкость и низкая электропроводность. Углеродные нанотрубки обладают электро- и теплопроводностью, механической прочностью [4–7], а также способностью ориентироваться в магнитном поле [8, 9]. Перспективной полимерной матрицей для получения композитов с углеродными нанотрубками являются эфиры целлюлозы, которые широко применяются в различных отраслях промышленности [10]. Эфиры целлюлозы могут образовывать лиотропные жидкокристаллические системы вследствие анизодиаметричной формы макромолекул, которые способны ориентироваться в растворах под действием магнитного поля [11–14]. Данные о влиянии наполнителей на структуру и свойства полимерных композитов приводят к работам [15, 16]. Однако сведения о влиянии

углеродных нанотрубок на структуру и свойства эфиров целлюлозы отсутствуют. Варьирование содержания углеродных нанотрубок в композитах и воздействие магнитного поля может позволить направленно изменять физико-химические свойства получаемых плёнок.

Цель настоящей работы — изучение влияния магнитного поля на структуру и сорбционные свойства плёнок на основе гидроксиэтилцеллюлозы и углеродных нанотрубок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали гидроксиэтилцеллюлозу (ГЭЦ) марки Natrosol 250 LR (“Aqualon”, США) с молекулярной массой $M_n = 8.4 \times 10^4$ и степенью замещения 2.5. Наполнителем служили углеродные нанотрубки (УНТ) с диаметром от 7 до 15 нанометров (рис. 1), предоставленные Институтом катализа им. Г. К. Борескова (г. Новосибирск). В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и этанол. Чистоту растворителей оценивали по показателям преломления с помощью рефрактометра “Atago NAR-2T LO”. Растворы ГЭЦ готовили в смеси вода : этанол (80:20 мас. ч.) при комнатной температуре

с последующим фильтрованием через стеклянный фильтр ПОР 100 с размерами пор 40–100 мкм. Для стабилизации ГЭЦ использовали бензойную кислоту в соотношении 0.4 мас. ч на 100 мас. ч. полимера.

Для приготовления суспензий навески УНТ помещали в раствор ГЭЦ, затем перемешивали и диспергировали при комнатной температуре ультразвуком в течение 1 мин с помощью ультразвукового гомогенизатора “Cole-Parmer CPX 750”. Об устойчивости суспензии свидетельствовал тот факт, что при ее выдерживании в течение 3 ч нанотрубки не выпадали в осадок. Плёнки получали методом полива растворов полимеров на подложку при комнатной температуре и атмосферном давлении в отсутствие магнитного поля и в поле с напряжённостью 3.7 кЭ с последующей сушкой в вакуумном шкафу при остаточном давлении 100–130 мм рт. ст. до постоянной массы. Морфологию плёнок исследовали с помощью поляризационного микроскопа “Olympus BX-51”.

Для исследований методом сканирующей электронной микроскопии плёнки помещали в сосуд с жидким азотом и выдерживали в течение 1–2 мин. После замораживания плёнки раскалывали и крепили на держателе образцов клейкой углеродной лентой. Для минимизации эффекта зарядки поверхности образца проводили напыление проводящего слоя хрома толщиной 10 нм методом магнетронного распыления. Визуализацию морфологии поверхности среза пленки проводили с разрешением 1024×768 точек при ускоряющем напряжении в диапазоне от 3 до 20 кВ и апертуре 30 мкм, что позволяло получить максимальное соотношение сигнал/шум и минимизировать повреждение образца электронным пучком. Изображения получены при детектировании сигнала вторичных электронов.

Изотермическую интервальную равновесную сорбцию паров воды изучали с использованием автоматического анализатора “ASAP 2020” фирмы “Micromeritics”. Изменение удельных химических потенциалов $\Delta\mu_1$ рассчитывали на основании экспериментально полученных изотерм сорбции по уравнению [17]

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{P}{P_s}, \quad (1)$$

где M_1 — молекулярная масса воды, $\frac{P}{P_s}$ — относительное давление (P_s — упругость насыщенного водяного пара). Изменения удельного химического потенциала полимера $\Delta\mu_2$ определяли по уравнению Гиббса–Дюгема [17]

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} \delta\Delta\mu_1, \quad (2)$$

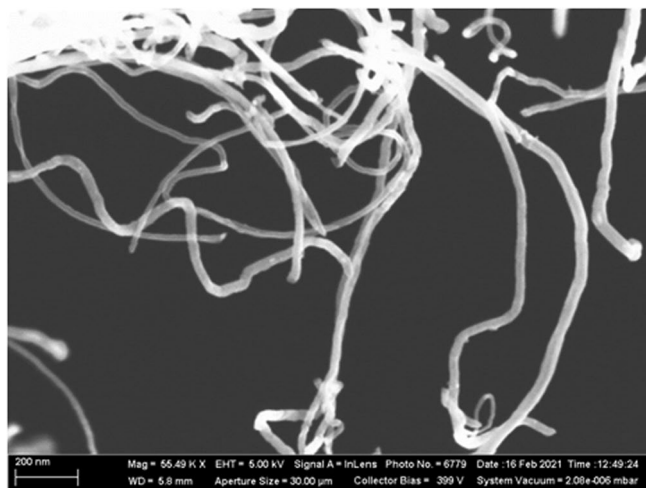


Рис. 1. Микрофотография УНТ, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

в котором ω_1 , ω_2 — массовая доля растворителя и полимера вместе с наполнителем соответственно.

Изменения энергии Гиббса набухания рассчитывали следующим образом:

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2. \quad (3)$$

Кинетику набухания плёнок в парах воды изучали в изобарно-изотермических условиях в стеклянном цилиндрическом сосуде. Рабочей частью установки является разъёмный цилиндрический сосуд, к головке которого подвешиваются спиральные весы Мак-Бена. В работе использовали предварительно прокаленную металлическую спираль с чувствительностью $\gamma = 0.3572$ мм/мг при температуре 298 ± 0.2 К. На нижний конец спирали помещали точно взвешенный образец плёнки. На дно сосуда помещали 20 мл воды для создания насыщенных паров воды. Изменение длины спирали фиксировали с помощью катетометра КМ-8, позволяющего делать замеры с точностью до 0.01 мм. Набухание плёнок производили в насыщенных парах воды в течение 3 ч. По полученным данным строили кинетические кривые набухания плёнок в координатах $\alpha = f(t)$, где t — время (мин), α — степень набухания, которую рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}, \quad (4)$$

(m и m_0 — текущая и исходная масса плёнки соответственно).

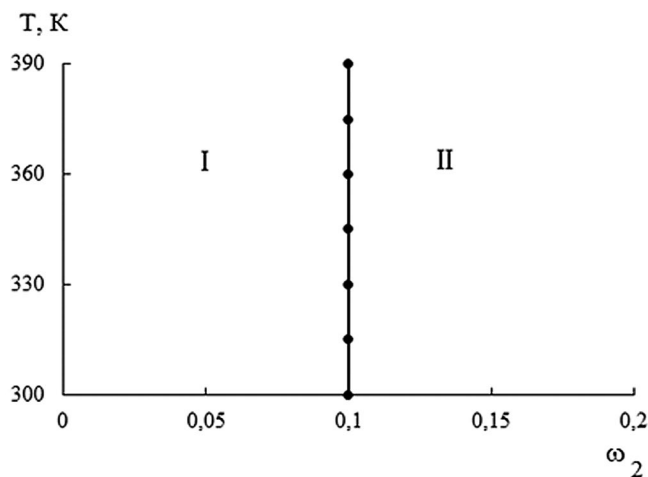


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ГЭЦ–вода/этанол (80/20 мас.ч.) I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. ω_2 – массовая доля полимера.

При определении типа фазового перехода в растворах применяли поляризационно-фотоэлектрическую установку [18]. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера. Если раствор был изотропным, интенсивность прошедшего через скрещенные поляроиды света равнялась нулю. Если раствор при повышении концентрации полимера становился анизотропным, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемое с помощью фотосопротивления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена пограничная кривая, разделяющая изотропные анизотропные растворы системы ГЭЦ–вода/этанол (80:20 мас. %). Видно, что в смеси вода/этанол при концентрации ГЭЦ, равной 10%, происходит образование ЖК-фазы.

Во время испарения растворителя из раствора увеличивается концентрация ГЭЦ. При достижении концентрации ГЭЦ, равной 10%, раствор переходит из изотропного состояния в анизотропное. Образованная в растворе жидкокристаллическая фаза сохраняется в плёнке после испарения растворителя, что подтверждается микрофотографиями плёнок в поляризованном свете. На рис. 3 представлены микрофотографии плёнок ГЭЦ, полученных в магнитном поле и вне поля. Светлые, окрашенные области указывают на наличие в плёнках анизотропных частиц. На микрофотографии плёнки, полученной в магнитном поле, наблюдается направление преимущественной ориентации анизотропных частиц, что свидетельствует о влиянии магнитного поля на структуру плёнок.

Микрофотография плёнки ГЭЦ/УНТ, полученной вне магнитного поля приведена на рис. 4а. На микрофотографии имеются тёмные и светлые, окрашенные области. Темные области соответствуют агломератам углеродных трубок (указаны стрелками), а светлые – анизотропным надмолекулярным частицам полимера.

Результаты исследований плёнок ГЭЦ с содержанием УНТ 3% методом сканирующей электронной микроскопии представлены на рис. 4б. На поверхности плёнки белые точки относятся к агрегатам УНТ. Наблюдаются области

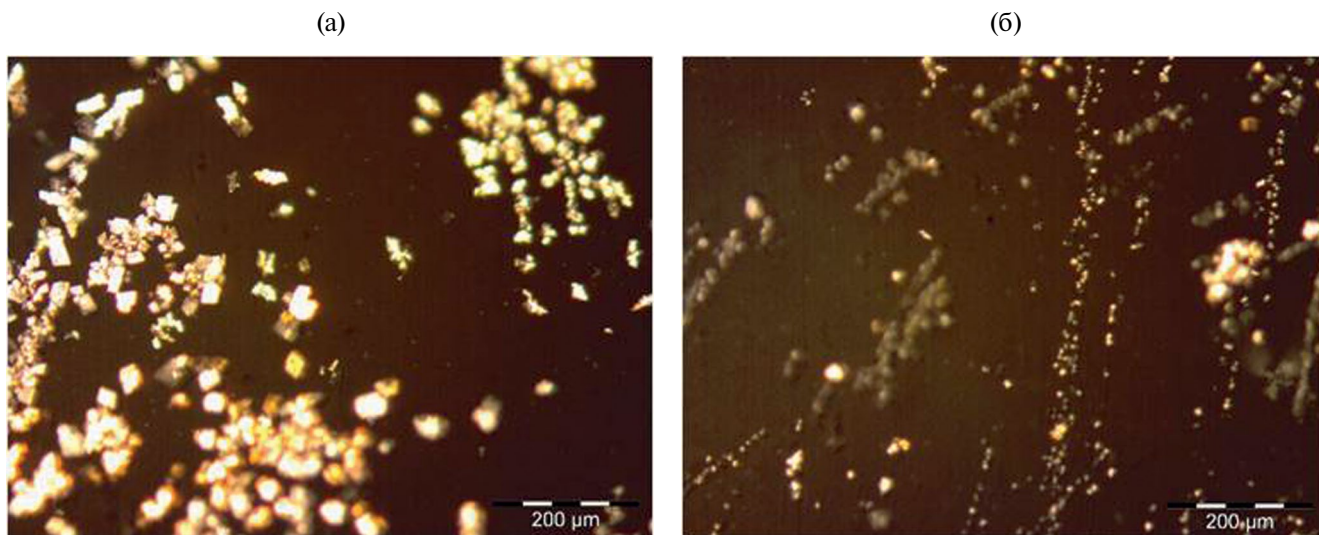


Рис. 3. Микрофотографии плёнок ГЭЦ, полученных вне поля (а) и в поле (б). Поляроиды скрещены.

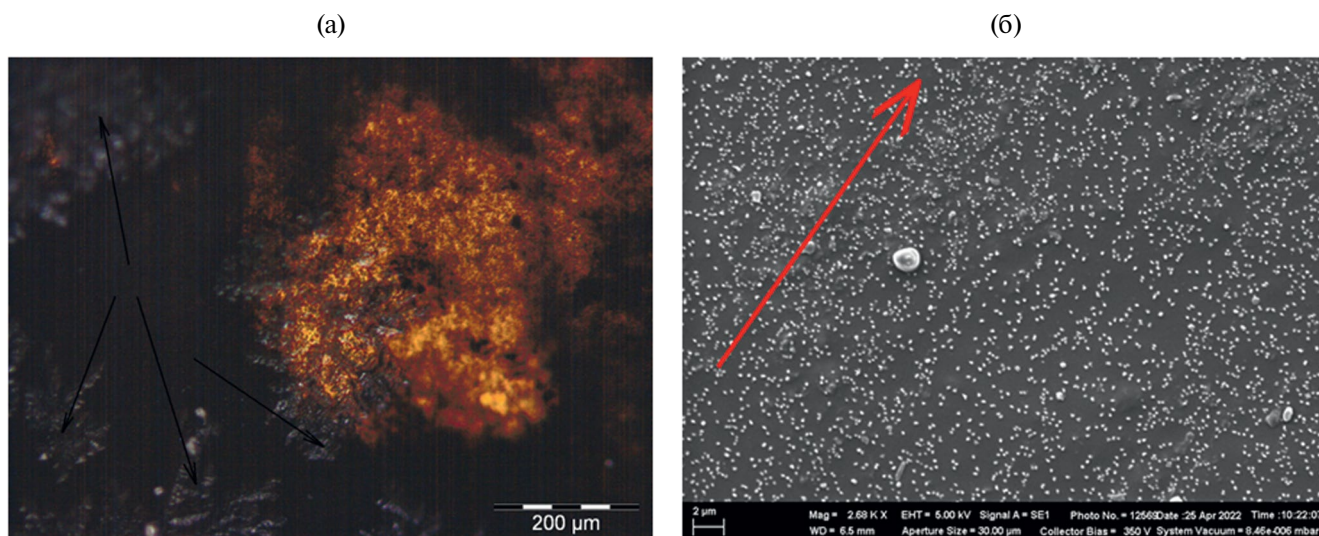


Рис. 4. Микрофотография плёнки ГЭЦ с содержанием УНТ 3 мас. %, полученной вне (а) и в магнитном поле (б). Поляроиды скрещены.

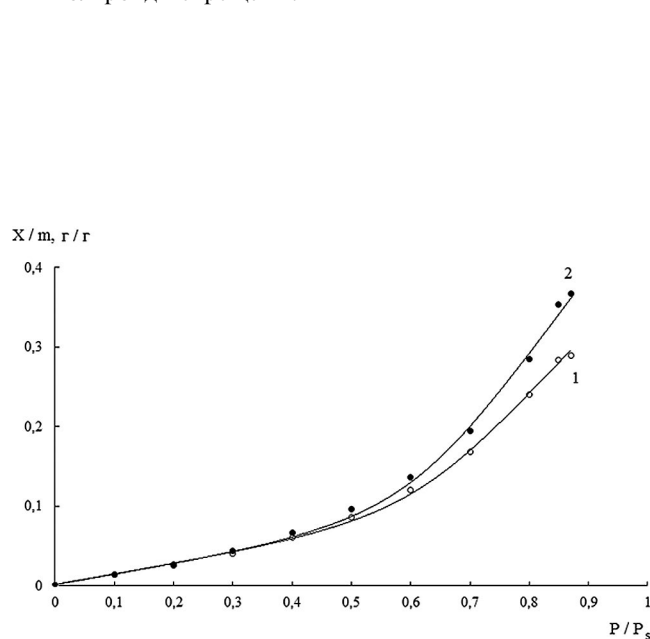


Рис. 5. Изотермы сорбции паров воды плёнками ГЭЦ, полученными в магнитном поле (1) и вне поля (2). X – равновесная масса воды, поглощенной навеской полимера (m).

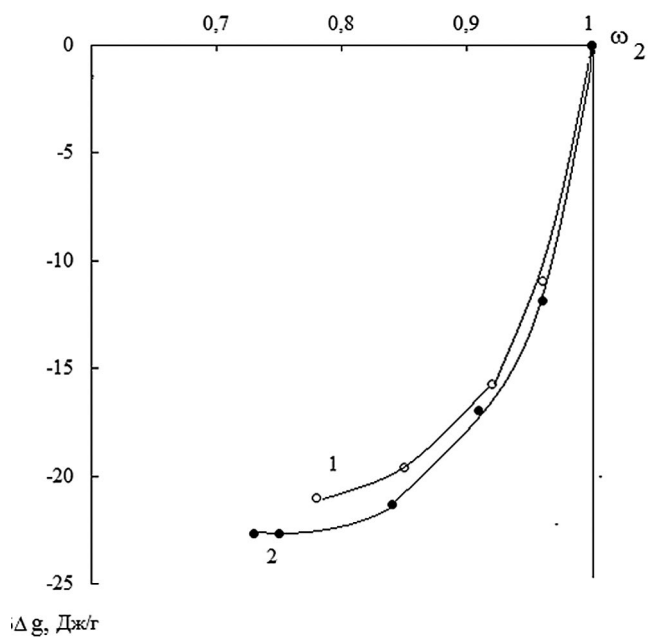


Рис. 6. Концентрационные зависимости энергии Гиббса взаимодействия с водой плёнок ГЭЦ, полученных в поле (1) и вне поля (2).

преимущественной ориентации этих агрегатов (стрелка показывает направление ориентации).

На рис. 5 показаны изотермы сорбции паров воды плёнками ГЭЦ, полученными в магнитном поле и вне поля. Из рисунка следует, что плёнки, полученные в магнитном поле, сорбируют меньше воды, чем плёнки, полученные вне поля. Это обусловлено процессами ориентации макромолекул в поле, приводящей к уплотнению структуры пленок.

Концентрационные зависимости энергии Гиббса взаимодействия с водой плёнок ГЭЦ, полу-

ченных в поле и вне поля приведены на рис. 6. Плёнки, полученные в магнитном поле, хуже взаимодействуют с водой. Это проявляется в уменьшении отрицательных значений Δg и обусловлено ориентацией макромолекул ГЭЦ в магнитном поле, приводящей к усилению межцепного взаимодействия.

На рис. 7 представлены изотермы сорбции паров воды плёнками ГЭЦ/УНТ, полученными вне магнитного поля и в поле. Видно, что плёнки ГЭЦ с УНТ сорбируют меньше воды, чем плёнки

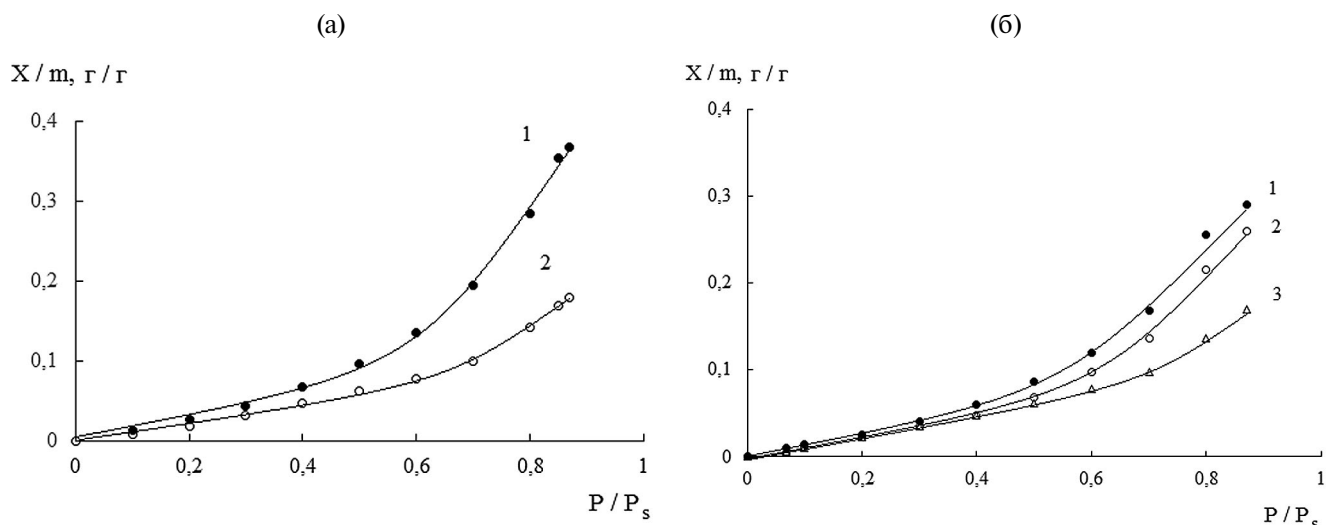


Рис. 7. Изотермы сорбции паров воды плёнками ГЭЦ/УНТ, полученными вне магнитного поля (а) и в поле (б). Содержание УНТ 0 (1), 5% (2) (а) и 0 (1), 3 (2), 5% (3) (б).

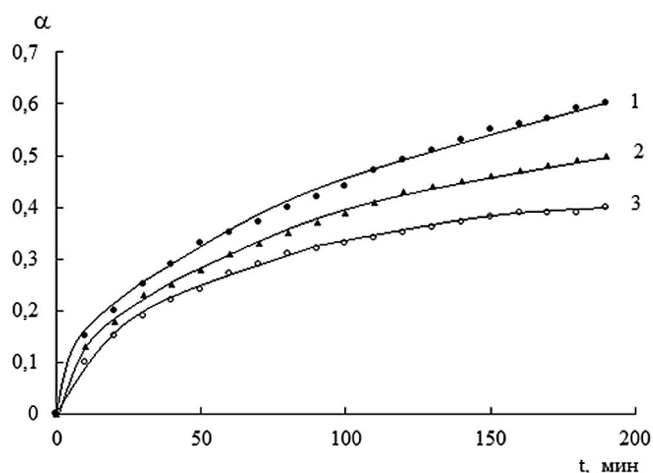


Рис. 8. Кинетические кривые набухания в парах воды пленок ГЭЦ/УНТ, полученных как в магнитном поле, так и вне поля. Содержание УНТ 0 (1) и 5 % (2, 3). $H = 0$ (1, 2) и 3.7 кЭ (3).

ГЭЦ без углеродных нанотрубок, поскольку неполярные углеродные нанотрубки плохо взаимодействуют с полярными молекулами воды.

Кинетические кривые набухания в парах воды пленок ГЭЦ/УНТ, полученных как в магнитном поле, так и вне поля приведены на рис. 8. Наблюдается та же зависимость, что и у изотерм сорбции. Чем больше содержание УНТ, тем хуже взаимодействие с водой и меньше степень набухания. Из рис. 8 также следует, что пленки, полученные в магнитном поле, набухают в парах воды в меньшей степени, чем пленка, полученная вне поля. Это обусловлено ориентацией макромолекул ГЭЦ и УНТ в магнитном поле, способствующей уплотнению структуры.

На рис. 9 представлены концентрационные зависимости энергии Гиббса взаимодействия пленок ГЭЦ/УНТ с водой. Видно, что энергия Гиббса взаимодействия пленок ГЭЦ/УНТ с водой отрицательна во всей исследованной области составов, что свидетельствует о самопроизвольности протекания процесса сорбции и совместимости воды с полимерной композицией. Введение углеродных нанотрубок в ГЭЦ приводит к уменьшению отрицательных значений энергий Гиббса, т.е. наблюдается ухудшение взаимодействия паров воды с полимерной композицией. Это обусловлено как уплотнением структуры пленок, так и тем, что УНТ плохо сорбируют пары воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом поляризационной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии изучено фазовое состояние и структура пленок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Пленки являются анизотропными, что связано с образованием жидкокристаллической фазы при испарении растворителя из раствора. Наложение магнитного поля приводит к ориентации макромолекул и УНТ в пленках.

Методом статической сорбции изучено набухание пленок ГЭЦ/УНТ, полученных как в магнитном поле, так и вне поля. Рассчитаны средние удельные энергии Гиббса Δg взаимодействия пленок ГЭЦ/УНТ с водой. Пленки, полученные в магнитном поле, хуже взаимодействуют с водой. Это проявляется в уменьшении отрицательных значений Δg и обусловлено ориентацией макромолекул ГЭЦ в магнитном поле, приводящей к улучшению межцепного взаимодействия.

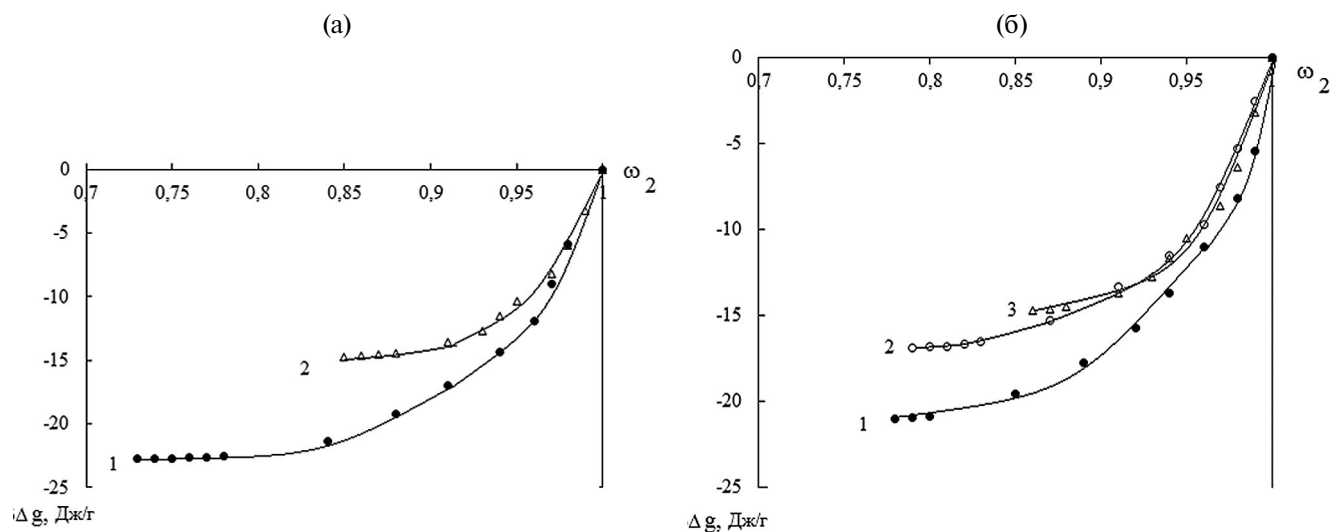


Рис. 9. Концентрационные зависимости энергии Гиббса взаимодействия с водой плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных вне магнитного поля (а) и в магнитном поле (б). Содержание УНТ 0 (1), 5% (2) (а) и 0 (1), 3 (2), 5% (3) (б).

Введение УНТ в ГЭЦ приводит к уменьшению отрицательных значений Δg , что свидетельствует об ухудшении взаимодействия воды с полимерной композицией. Такое наблюдение обусловлено уплотнением структуры полимера и с невозможностью УНТ сорбировать пары воды. Аналогичные данные обнаружены и при изучении кинетики набухания пленок ГЭЦ/УНТ в парах воды.

Авторы выражают благодарность Л.В. Адамовой и Н.Е. Щербакову за участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков С.А., Тюкова И.С., Русинова Е.В. Полимерные композиционные материалы. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2022.
2. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009.
3. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. М.: Изд-во Интеллект, 2009.
4. Li Q., Liu C., Wang X., Fan S. // Nanotechnology. 2009. V. 20. № 14. P.145702.
5. Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 20. P. 4613.
6. Елецкий А. В. // Успехи физ. наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233.
7. A.I. Helal, S.I. Elkalashy, S.A. Vshivkov, T.S. Soliman, M.F. Zaki. // Physica Scripta. 2021. V. 96. № 8. 085804.
8. Макарова Т.Л. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 36. № 6. С. 641.
9. Fujiwara M., Oki E., Hamada M., Tanimoto Y., Shimomura Y. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 15. P. 3746.
10. Кряжев В.Н., Широков В.А. // Химия растит. сырья. 2005. № 3. С. 7.
11. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. №3. С. 9.
12. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
13. Vshivkov S.A. Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields. Newcastle. UK: Cambridge Scholars Publ. 2019.
14. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 11. P. 827.
15. Лунатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1977.
16. Функциональные наполнители для пластмасс. / Под ред. Марино Ксантос. М.: Научные основы и технологии, 2010.
17. Тагер А. А. Физико- химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
18. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Kudrevatykh N.V., Galyas A.G., Alekseeva M.S., Kuznetsov D.K. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 10. P. 1115.