

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

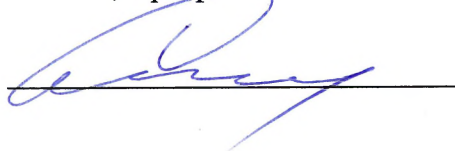
Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

**СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК
НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК**

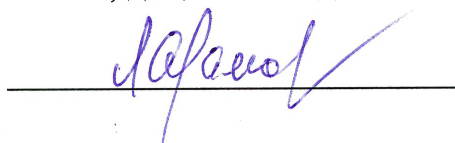
Направление подготовки 04.04.01 «Химия»

Образовательная программа «Химия»

Зав. кафедрой:
д. х. н., проф. В. Я. Сосновских

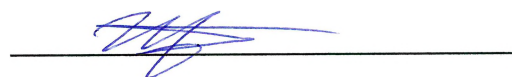


Нормоконтролер:
к. х. н., доц. Л. В. Адамова

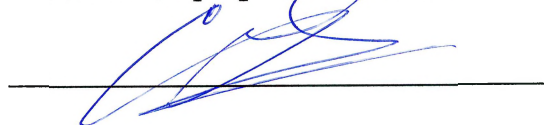


Магистерская диссертация

**Щербакова Никиты
Евгеньевича**



Научный руководитель:
д. х. н., проф. С. А. Вшивков



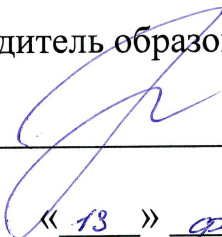
Екатеринбург
2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель образовательной программы


_____ (Е. С. Буянова)

«13» февраля 2023 г.

Код, наименование направления 04.04.01 «Химия»
Группа: МЕНМ-210407

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студента Щербакова Никиты Евгеньевича

Квалификация: Магистр

Провести научное исследование по теме: «Структура и сорбционные свойства плёнок на основе гидроксиэтилцеллюлозы и углеродных нанотрубок».

Срок представления работы научному руководителю: «29» июня 2023 г.

Научный руководитель _____  С. А. Вшивков

Задание принял к исполнению _____  Н. Е. Щербаков

РЕФЕРАТ

Разработана методика получения плёночных композиционных наноматериалов на основе гидроксиэтилцеллюлозы и углеродных нанотрубок в магнитном поле и без него.

Методом поляризационной микроскопии изучена структура плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Обнаружено, что полученные плёнки являются анизотропными, что связано с образованием жидкокристаллической фазы при испарении растворителя из раствора.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Показано, что наложение магнитного поля приводит к ориентации УНТ в пленках.

Изучена равновесная сорбция паров воды плёнками ГЭЦ/УНТ. Обнаружено, что плёнки, содержащие УНТ, сорбируют меньше воды, чем плёнки без УНТ. Плёнки ГЭЦ/УНТ, полученные в магнитном поле, сорбируют меньше воды, чем плёнки, полученные вне поля. С увеличением содержания УНТ в плёнках наблюдается понижение изотерм сорбции, что может быть связано с дополнительной ориентацией УНТ в магнитном поле и уплотнением структуры плёнок.

Рассчитаны разности химических потенциалов $\Delta\mu_1$ и разности химических потенциалов $\Delta\mu_2$, а также средние удельные энергии Гиббса набухания Δg для плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Установлено, что разности химических потенциалов $\Delta\mu_2$ и энергии Гиббса взаимодействия плёнок ГЭЦ/УНТ с водой отрицательны во всей исследованной области, что говорит о самопроизвольности протекания процесса сорбции и совместимости воды с полимерной композицией. Отмечается, что введение УНТ в ГЭЦ приводит к увеличению значений энергий Гиббса и $\Delta\mu_2$ для плёнок ГЭЦ/УНТ с водой, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия воды с полимерной композицией. Такое наблюдение связывается с уплотнением структуры полимера и с невозможностью УНТ сорбировать пары воды.

Методом статической сорбции изучено набухание плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле. Показано, что с увеличением содержания УНТ происходит уменьшение степени набухания. Также наблюдается уменьшение степени набухания при приложении магнитного поля. На основании полученных кинетических кривых набухания рассчитаны коэффициенты диффузии. Обнаружено уменьшение коэффициентов диффузии паров воды для плёнок, полученных вне магнитного поля. Для плёнок, полученных в магнитном поле, наблюдается незначительное увеличение коэффициентов диффузии.

Работа изложена на 55 страницах, содержит 50 рисунков, 3 таблицы, 12 формул и 37 библиографических ссылок.

ABSTRACT

A technique has been developed for producing film composite nanomaterials based on hydroxyethylcellulose and carbon nanotubes in and without a magnetic field.

By the method of polarization microscopy of the structure of HEC / CNT films, profit in a magnetic field and outside the field. It was found that the obtained films are anisotropic, which is associated with the formation of a liquid-crystal phase during the evaporation of the solvent from the solution.

Scanning electron microscopy study of HEC/CNT film morphology, gains in and out of the magnetic field. It is shown that the imposition of a magnetic field for the orientation of CNTs in films.

Equilibrium sorption of water vapor by HEC/CNT films was studied. It was found that films containing CNTs adsorb less water than films without CNTs. HEC/CNT films placed in a magnetic field absorb less water than films obtained outside the field. With the content of CNTs in the films, isothermal sorptions are detected, which may be due to the additional orientation of CNTs in the magnetic field and the presence of the film structure.

Differences in leads $\Delta\mu_1$ and differences in leads $\Delta\mu_2$, as well as average Gibbs swelling times Δg for HEC/CNT films, income in the magnetic field and out of the field were calculated. It has been established that the differences in the chemical potentials $\Delta\mu_2$ and the Gibbs energy of the interaction of HEC/CNT films with water are negative in the entire studied region, which indicates the spontaneous flow of the process of sorption and filtration of water with a polymer composition. It is noted that the introduction of CNTs into HEC leads to the value of Gibbs energies and $\Delta\mu_2$ for HEC/CNT films with water, which is associated with a deterioration in the properties of water with a polymer composition. This observation is related to the transfer of the polymer structure and the impossibility of CNTs to sorb water vapor.

Static sorption study of the swelling of HEC/CNT films embedded in a magnetic field. It is shown that the degree of accumulation decreases with the content of CNTs. A decrease in the degree of swelling is also observed when a magnetic field is applied. Diffusion coefficients were assumed based on the swelling kinetic curves. A decrease in the diffusion coefficients of water vapor for fruits and vegetables outside the magnetic field was found. For films produced in a magnetic field, a significant increase in diffusion coefficients is observed.

The work is presented on 55 pages, contains 50 figures, 3 tables, 12 formulas and 37 bibliographic references.

МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Института Естественных Наук и Математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	8
ВВЕДЕНИЕ.....	9
Основная часть.....	11
1. Обзор литературы.....	11
1.1 Жидкокристаллическое состояние вещества.....	11
1.2 Структура жидких кристаллов.....	11
1.3 Причины появления мезофазы в полимерных системах.....	15
1.4 Фазовые переходы в растворах жесткоцепных полимеров.....	16
1.5 Взаимодействие макромолекул с магнитным полем.....	20
1.6 Экспериментальные данные о влиянии магнитного поля на свойства полимерных систем.....	23
1.7 Влияние наполнителей на структуру полимеров.....	25
1.8 Сорбция низкомолекулярных веществ полимерами.....	27
1.9 Углеродные нанотрубки.....	30
2. Постановка задачи работы.....	32
3. Методика эксперимента.....	33
3.1 Объекты исследования.....	33
3.1.1 Полимер.....	33
3.1.2 Наполнитель.....	33
3.1.3 Растворители.....	34
3.1.4 Приготовление растворов.....	34
3.1.5 Приготовление суспензий.....	34
3.1.6 Методика отливки плёнок.....	34
3.2 Методики исследований.....	35
3.2.1 Метод поляризационной микроскопии.....	35
3.2.2 Метод сканирующей электронной микроскопии.....	35
3.2.3 Методика рентгеноструктурного анализа.....	35
3.2.4 Объёмный метод сорбции.....	36
3.2.5 Расчет термодинамических параметров взаимодействия.....	37
3.2.6 Метод изучения кинетики набухания плёнок.....	37
3.2.7 Определение коэффициентов диффузии.....	39
4 Результаты и их обсуждение.....	40

4.1 Получение плёнок гидроксиэтилцеллюлозы с различным содержанием углеродных нанотрубок.....	40
4.2 Структура плёнок.....	40
4.3 Кинетика набухания плёнок в парах воды и коэффициенты диффузии.....	46
4.4 Термодинамические параметры взаимодействия плёнок ГЭЦ/УНТ с водой.....	48
ВЫВОДЫ.....	52
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....	53
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	56

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ГПЦ – гидроксипроцилцеллюлоза

ЭЦ – этилцеллюлоза

ЦЭЦ – цианэтилцеллюлоза

ДМАА – диметилацетамид

ФЦП – федеральная целевая программа

ЖК – жидкокристаллический

M_w – средневесовая молекулярная масса

M_η – средневязкостная молекулярная масса

ДМФА – диметилформамид

μ – диамагнитный момент

ДМСО – диметилсульфоксид

ПММА – полиметилметакрилат

УНТ – углеродные нанотрубки

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ГЭЦ/УНТ – обозначение плёнок ГЭЦ с различным содержанием УНТ

ВВЕДЕНИЕ

Производные целлюлозы являются важными химическими продуктами, которые имеют широкое применение в различных отраслях промышленности и бытовой сфере. Они используются в производстве мембран для очистки воды, волокон, плёнок, пластиков, лакокрасочных материалов, пиротехнических составов, а также используются в качестве загустителей, стабилизаторов, эмульгаторов, плёнкообразователей в фармацевтической, пищевой и других отраслях [1-4].

Эфиры целлюлозы являются полимерами с полужёсткими цепями [5]. Полужёсткоцепные и жёсткоцепные полимеры обладают способностью к образованию лиотропных жидкокристаллических систем. Молекулы таких полимеров имеют анизометричную форму и, следовательно, анизотропию свойств. Анизотропия свойств макромолекул проявляется, например, в способности ориентироваться в растворах под действием магнитного поля [6]. В работах [7,8] описано влияние молекулярной массы, химического строения полимера и растворителей, а также влияние постоянного магнитного поля на фазовые жидкокристаллические переходы.

Существуют данные о влиянии магнитного поля на полимеры в твёрдом состоянии [9,10,11]. В работе [9] было установлено, что сферолиты уменьшаются на порядок под действием магнитного поля, а в работе [10] было обнаружено, что получение в постоянном магнитном поле плёнок ГПЦ и ЭЦ из растворов может приводить к увеличению коэффициентов диффузии паров растворителей. Влияние магнитного поля на плёнки эфиров целлюлозы также исследовалось в работе [11]. Было обнаружено, что получение плёнок ЦЭЦ из растворов в магнитном поле приводит к уплотнению структуры плёнок и уменьшению коэффициентов диффузии ДММА в плёнках ЦЭЦ.

Современную эпоху можно охарактеризовать как век полимерных композиционных материалов, которым уделяется большое внимание. Одной из наиболее значимых областей исследований является изучение полимерсодержащих наноматериалов и их применение. Нанотехнологии играют важную роль в современном материаловедении, особенно в области нанокompозитов. Исследования в этой области являются одним из направлений в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации». Кроме того, направление «Материаловедение и технология наноматериалов и наносистем» включено в федеральные образовательные стандарты 3-го поколения.

В настоящее время активно развивается область исследований композитных материалов на основе полимеров и углеродных нанотрубок. Полимерные матрицы по сравнению с металлическими имеют ряд преимуществ, таких как малый вес, низкая стоимость, хорошая обрабатываемость, химическая стойкость и низкая

электропроводность. Углеродные нанотрубки имеют малый вес и размеры, обладают электро- и теплопроводностью, механической прочностью [12-15].

На данный момент существует множество данных о влиянии наполнителей на структуру и свойства полимерных композитов [16]. Однако данные о влиянии углеродных нанотрубок на структуру и свойства эфиров целлюлозы отсутствуют. Варьирование содержания углеродных нанотрубок в композитах и воздействие магнитного поля может позволить направленно менять физико-химические свойства получаемых плёнок.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение структуры и сорбционных свойств плёнок на основе гидроксиэтилцеллюлозы и углеродных нанотрубок, полученных как в магнитном поле, так и в его отсутствие.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 Жидкокристаллическое состояние вещества

Выделяют четыре типа фазового состояния вещества: газообразное, аморфное (жидкое), жидкокристаллическое и кристаллическое. Эти фазовые состояния отличаются расположением структурных элементов в пространстве. Для кристаллического фазового состояния характерно наличие дальнего порядка, для аморфного – ближнего порядка, а газовое фазовое состояние характеризуется отсутствием какого-либо порядка. Жидкокристаллические системы занимают промежуточное положение между аморфными и кристаллическими системами. Жидкокристаллическое состояние также называют мезоморфным («мезос» - промежуточный).

Мезофазы могут возникать в электрических и магнитных полях [6], а также в результате изменения температуры или концентрации растворов. По принципу образования жидкокристаллического состояния различают два типа жидких кристаллов: термотропные и лиотропные. Термотропными называются мезофазы, образуемые индивидуальными веществами при изменении температуры: нагревании и охлаждении. Мезофазы, которые образуются в растворах при достижении определённой концентрации, называются лиотропными. В лиотропных системах обнаруживается термотропное поведение. При нагревании таких систем происходит разупорядочение – переход от анизотропного раствора к изотропному [17]

Для ЖК-систем характерно наличие дальнего порядка в одном или двух направлениях, что объясняет анизотропию физических свойств и подвижность ЖК-систем. В жидких кристаллах дальний порядок, характерный для кристаллов, сочетается со способностью к необратимым деформациям.

Жидкокристаллическое состояние – это термодинамически устойчивое фазовое состояние, при котором вещество сохраняет постоянство анизотропии физических свойств, присущих твёрдым кристаллам, и текучесть, характерную для жидкостей [7].

1.2 Структура жидких кристаллов

Одним из условий перехода веществ в жидкокристаллическое состояние является геометрическая анизотропия молекул [6].

Понятие «жидкие кристаллы» охватывает большое количество ЖК-фаз с различными структурами и свойствами. По признакам симметрии выделяют три типа жидких кристаллов: нематические, холестерические и смектические.

В жидкокристаллических системах имеется одно- и двумерный порядок. Одномерное упорядочение означает наличие порядка только вдоль оси молекул. Такой вид упорядочения наблюдается в нематической мезофазе (см. рисунок 1) [7].

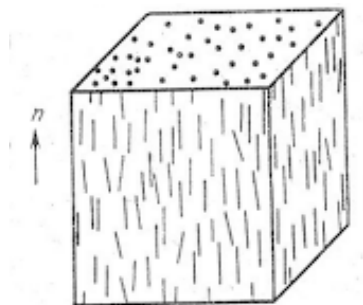


Рисунок 1.1 – Нематическая мезофаза [18]

В нематической мезофазе центры масс молекул не координированы друг относительно друга, а сами молекулы могут иметь произвольный азимутальный разворот по основной оси. Типичными нематиками являются п-азоксианизол (а) и метоксибензилиден-п-бутиланилин (б) (см. рисунок 1.2) [7].

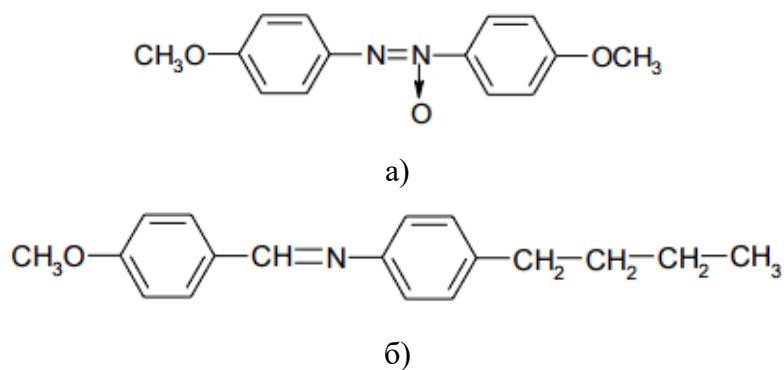


Рисунок 1.2 – Структурные формулы п-азоксианизола и метоксибензилиден-п-бутиланилина [7]

Холестерические жидкие кристаллы более упорядочены, чем нематические (см рисунок 1.3) [7].

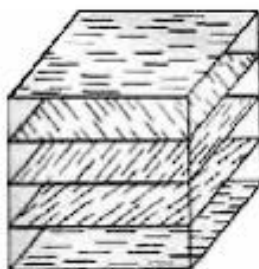


Рисунок 1.3 – Холестерическая мезофаза [18]

Холестерические жидкие кристаллы состоят из параллельных нематических слоёв, в каждом из которых направление осей молекул повернуто на определённый угол по отношению к направлению осей в предыдущем слое. В результате возникает спираль с шагом до нескольких сотен нанометров. Одинаковое расстояние между параллельными слоями и постоянство шага спирали позволяет отнести этот тип структуры к двумерной, но характер ориентации молекул в слоях нематический, поэтому холестерические жидкие кристаллы иногда рассматриваются как разновидность нематических. Холестерические жидкие кристаллы получили своё название от эфиров холестерина, у которых они преимущественно наблюдаются (см. рисунок 1.4) [7].

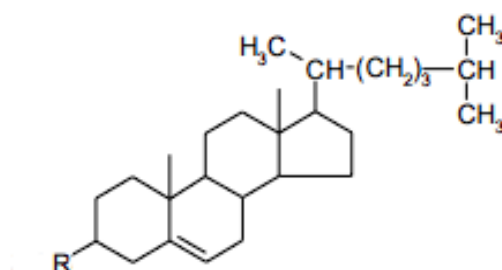


Рисунок 1.4 – Структурная формула эфиров холестерина. R – остаток соответствующей кислоты [7]

Кроме эфиров холестерина холестерическую мезофазу могут образовывать другие соединения, например, 4`-(4-метоксибензилиденамино)арилциннамат в интервале температур 82–102 °C (см. рисунок 1.5) [7].

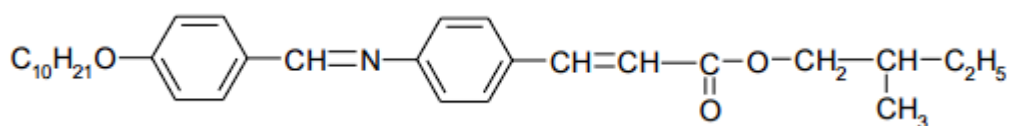


Рисунок 1.5 – Структурная формула 4`-(4-метоксибензилиденамино)арилциннамата [7]

Отличительной чертой соединений, образующих холестерическую мезофазу, является наличие хирального атома углерода. Если молекулы вещества, способного образовывать нематическую мезофазу, хиральны, то образуется холестерическая мезофаза.

Наиболее упорядоченными являются смектические жидкие кристаллы. Центры масс молекул смектических жидких кристаллов располагаются в слоях, а директор каждого слоя образует с ним некоторый угол. Выделяют несколько видов смектических мезофаз: А, В и С.

Для смектиков А характерно то, что длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям, при этом толщина слоёв близка к длине молекулы (см. рисунок 1.6) [19].

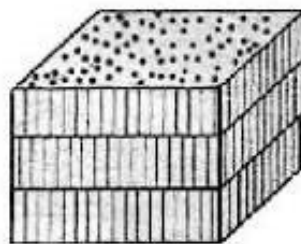


Рисунок 1.6 – Сmekтическая А мезофаза [18]

Типичным примером смектика А является этиловый эфир п-азоксибензойной кислоты в интервале температур 114–120 °С (см. рисунок 1.7) [7].

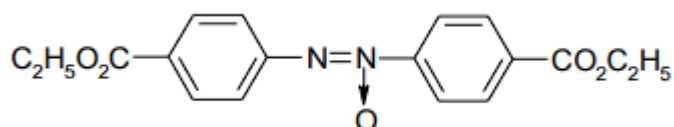


Рисунок 1.7 – структурная формула этилового эфира п-азоксибензойной кислоты

Отличительной особенностью смектиков С является наклон длинных осей молекул относительно смектических плоскостей. Смектики С, в отличие от смектиков А и В, являются двусосными. (см. рисунок 1.8) [19].

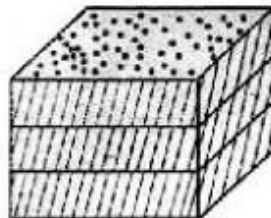


Рисунок 1.8 – Сmekтическая С мезофаза [18]

К числу соединений, образующих смектическую С мезофазу относится *n*-*n*-октил-оксибензойная кислота (см. рисунок 1.9) [7].

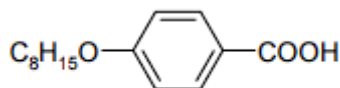


Рисунок 1.9 – Структурная формула *n*-*n*-октил-оксибензойной кислоты

Для смектика В характерно наличие дальнего порядка в расположении макромолекул, центры масс которых расположены в узлах гексагональной гранецентрированной решётки, а директор направлен перпендикулярно слоям. Таким

образом, мезофазы В являются наиболее упорядоченными из трёх основных смектических фаз. (см. рисунок 1.10) [19].

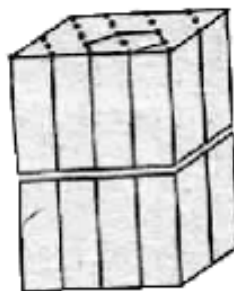


Рисунок 1.10 – Смектическая В мезофаза [18]

Веществом, образующим описанную мезофазу является терефтал-бис-(*n*-бутиланилин) (см. рисунок 1.11) [19].

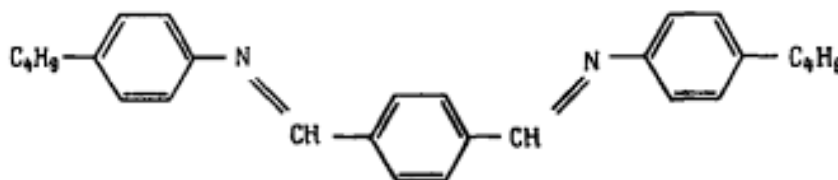


Рисунок 1.11 – Структурная формула терефтал-бис-(*n*-бутиланилина)

1.3 Причины появления мезофазы в полимерных системах

Основными причинами появления мезофаз в полимерных системах являются:

1) упорядочение, обусловленное взаимодействием боковых групп в полимерных цепях. Способные к кристаллизации протяжённые боковые группы не приводят к трёхмерному упорядочению, потому что они связаны с основной цепью макромолекулы, что препятствует образованию трёхмерного порядка. Боковые группы могут принять взаимно упорядоченное состояние при достаточной гибкости основной цепи. Такое состояние является термодинамически устойчивым, но не трёхмерным.

2) упорядочение, обусловленное взаимодействием одноимённых блоков в блок-сополимерах. Термодинамическая несовместимость разноимённых блоков может приводить к сегрегации блоков, не являющихся кинетически независимыми. Это обуславливает отсутствие трёхмерного упорядочения.

3) упорядочение за счёт жёсткости макромолекул. Взаимное расположение жёстких макромолекул в растворах и расплавах не может быть беспорядочным из-за малой гибкости цепи. В результате жёсткие макромолекулы самопроизвольно переходят в состояние с одно- или двумерным упорядочением.

Мезогенные соединения подразделяются, в зависимости от химического строения, на следующие группы:

- 1) ароматические соединения без мостиковых групп;
- 2) гетероароматические соединения без мостиковых групп;
- 3) ароматические соединения с одной мостиковой группой;
- 4) ароматические соединения с несколькими одинаковыми мостиковыми группами;
- 5) ароматические соединения с несколькими различными мостиковыми группами;
- 6) стильбены, амиды карбоновых кислот, производные гидразина и глиоксаля;
- 7) ароматические карбоновые кислоты;
- 8) соли карбоновых кислот и аммониевые соли;
- 9) ациклические и алифатические соединения [7].

1.4 Фазовые переходы в растворах жесткоцепных полимеров

Качественное рассмотрение растворов жесткоцепных полимеров приводит к выводу, что независимое положение каждой макромолекулы возможно только в относительно разбавленных растворах. С увеличением числа макромолекул в заданном объеме раствора понижается вероятность произвольной ориентации макромолекул. При достижении некоторой критической концентрации полимера дальнейшее увеличение числа макромолекул в этом объеме окажется невозможным без взаимного упорядочения некоторой части макромолекул. В результате происходит разделение раствора на две фазы, в одной из которых макромолекулы сохраняют способность к произвольной ориентации, а в другой макромолекулы упорядочены. При дальнейшем увеличении концентрации полимера доля упорядоченной фазы будет расти, и в результате система станет однофазной, а все макромолекулы будут взаимно упорядочены [6].

Теория Флори предоставляет возможность оценить критическую объёмную долю полимера, при которой возникает жидкокристаллическая фаза:

$$\varphi_2^* \cong \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right), \quad (1.1)$$

где φ_2^* - критическая объёмная доля полимера, x – степень асимметрии молекулы [6].

На основании этой теории была построена фазовая диаграмма раствора жесткоцепного полимера, представленная на рисунке 1.12.

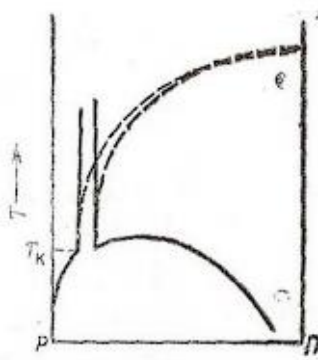


Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния для системы жесткоцепный полимер – растворитель по теории Флори [7]

Пунктирная кривая показывает отклонение от теории, обусловленное влиянием температуры на состав фаз.

На фазовые жидкокристаллические переходы влияет молекулярная масса полимера, его химическое строение и природа растворителя. Влияние этих факторов описано в работах [7,8] на примере растворов эфиров целлюлозы. Характеристики полимеров представлены в таблице 1.

Табл. 1.1 – Характеристики полимеров

№ п/п	Название	Условное обозначение	M_w	M_η	Степень замещения
1	Гидроксипропилцеллюлоза	ГПЦ-1	0.95×10^5	-	3.0
2		ГПЦ-2	1.4×10^5	-	3.0
3		ГПЦ-3	1.15×10^5	-	3.0
4	Гидроксиэтилцеллюлоза	ГЭЦ-1	6.2×10^4	5.9×10^5	2.5
5		ГЭЦ-2	8.6×10^4		2.5
6		ГЭЦ-3	-	4.5×10^5	2.5

На рисунках 1.13 и 1.14 приведены пограничные кривые, на которых показано влияние молекулярной массы полимера на фазовые жидкокристаллические переходы в системе гидроксипропилцеллюлоза – растворитель. I – область существования изотропных растворов, II – область существования опалесцирующих анизотропных растворов.

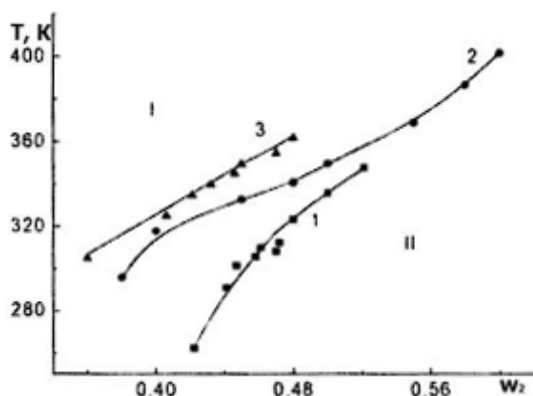


Рисунок 1.13 – Пограничные кривые систем ГПЦ-1 – этанол (1), ГПЦ-2 – этанол (2), ГПЦ-3 – этанол (3)

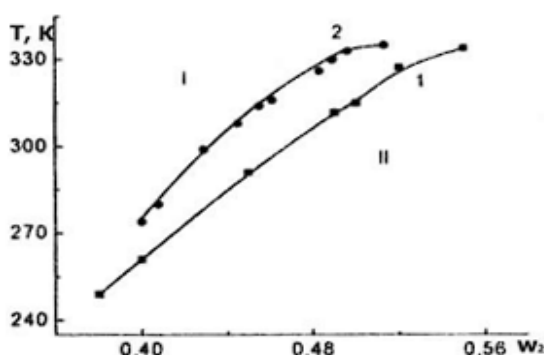


Рисунок 1.14 – Пограничные кривые систем ГПЦ-1 – ДМАА (1), ГПЦ-3 – ДМАА (2)

Из представленных пограничных кривых можно сделать вывод, что чем больше молекулярная масса полимера, тем меньше концентрация полимера, при которой возникает жидкокристаллическая фаза.

Ниже представлены рисунки 1.15 и 1.16, демонстрирующие влияние химического строения полимера на фазовые жидкокристаллические переходы.

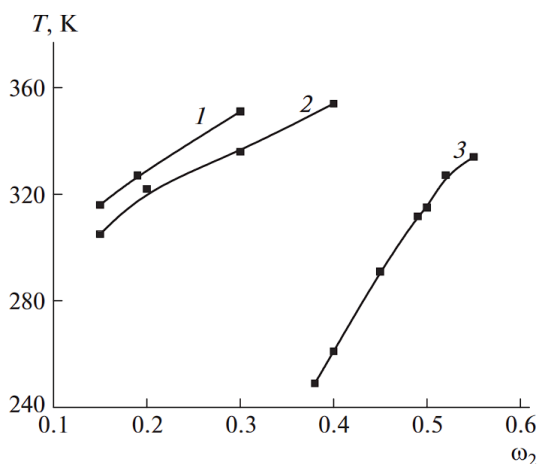


Рисунок 1.15 – Пограничные кривые систем ГЭЦ-2 – ДМАА (1), ЭЦ ($M_w = 1.6 \times 10^5$) – ДМАА (2) и ГПЦ-1 – ДМАА (3)

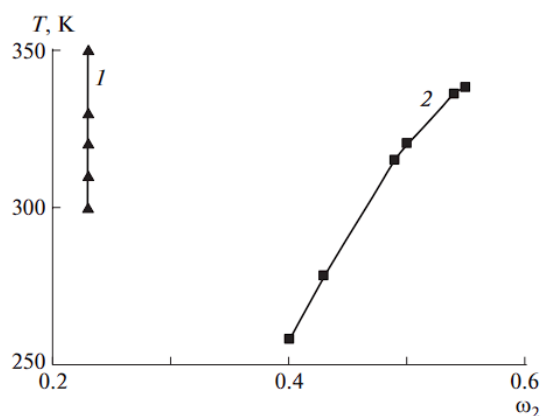


Рисунок 1.16 – Пограничные кривые систем ЭЦ ($M_\eta = 2.6 \times 10^4$) – ДМФА (1) и ГПЦ-1 – ДМФА (2)

По приведённым данным можно сделать вывод, что замена гидроксипропильного радикала в ГЭЦ на этильный в ЭЦ приводит к уменьшению межцепного взаимодействия из-за уменьшения возможности образования водородных связей. Следствием этого является увеличение концентрации возникновения ЖК-фазы. Пограничные кривые растворов ЭЦ и ГЭЦ при этом находятся в области меньших значений концентраций, чем для растворов ГПЦ. Наличие разветвленного и большего по размерам гидроксипропильного радикала в ГПЦ приводит к меньшему межцепному взаимодействию. Следовательно, для образования жидкокристаллического порядка в растворе необходима большая концентрация полимера.

Изменение пограничной кривой для растворов ГПЦ при высоких температурах обусловлено разрушением жидкокристаллического порядка тепловым движением молекул.

На представленных ниже рисунках 1.17 и 1.18 показано влияние природы растворителя на фазовые жидкокристаллические переходы.

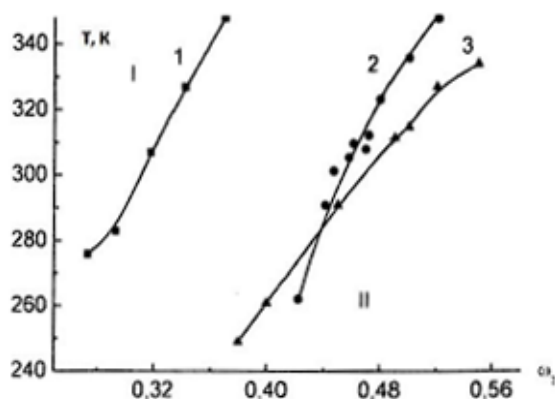


Рисунок 1.17 – Пограничные кривые систем ГПЦ-1 – уксусная кислота (1), ГПЦ-1 – этанол (2), ГПЦ-1 – ДМАА (3)

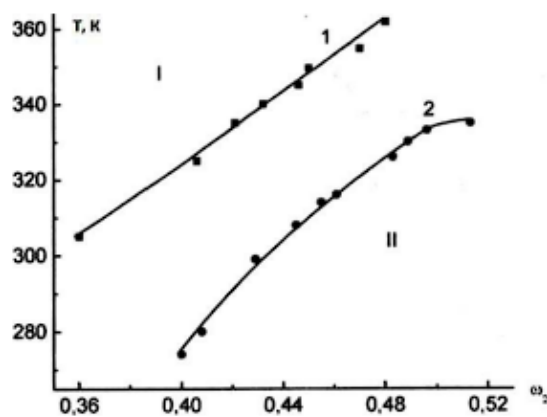


Рисунок 1.18 – Пограничные кривые систем ГПЦ-3 – этанол (1), ГПЦ-3 – ДМАА (2)

Как следует из приведённых пограничных кривых систем полимер-растворитель, положение кривых по оси составов зависит от природы растворителя. Вещество, которое является более сильным растворителем, в большей мере разупорядочивает структуру полимера. В результате жидкокристаллическая фаза в растворе будет возникать при большем содержании полимера.

1.5 Взаимодействие макромолекул с магнитным полем

По магнитным свойствам вещества делятся на три типа: диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики [20, 21].

Диамагнетики

Под диамагнетизмом понимают свойство тел намагничиваться противоположно направлению действующего внешнего поля. Диамагнетизм возникает при взаимодействии спаренных электронов с магнитным полем и проявляется в выталкивании вещества из магнитного поля. Магнитная восприимчивость диамагнетиков отрицательна и мала, порядка 10^{-6} , а также не зависит от силы поля и температуры.

Диамагнетиками являются инертные газы, многие органические соединения и ряд металлов. Так, переходные металлы, наряду с неспаренными электронами, имеют заполненные электронные оболочки, обладающие диамагнетизмом.

Парамагнетики

Под парамагнетизмом понимают свойство тел намагничиваться по направлению действующего внешнего поля. В отсутствие внешнего магнитного поля тепловое движение не допускает образования в телах самопроизвольной ориентации собственных атомных магнитных моментов. Намагниченность в парамагнетиках возникает только во внешнем магнитном поле. Величина магнитной восприимчивости χ парамагнетиков положительна ($\chi > 0$), а её значения малы – порядка $10^{-3} - 10^{-8}$.

Парамагнетизм проявляется в соединениях с нечётным количеством электронов в электронной оболочке. К таким соединениям относятся щелочные металлы, молекула оксида азота NO, свободные радикалы органических соединений, атомы и ионы с незаполненной внутренней d- и f- оболочкой. Парамагнитными могут быть молекулы с четным числом электронов, например, кислород.

Ферромагнетики

У некоторых веществ (например, железо, кобальт и никель) и сплавов намагниченность существует без внешнего магнитного поля. В таких веществах при температуре ниже точки Кюри магнитные моменты атомов оказываются ориентированными параллельно, тем самым усиливая друг друга. В результате возникает магнитное поле, распространяющееся за пределы материала. Ферромагнитный материал состоит из микроскопических областей с одинаковой ориентацией спинов – доменов. Ферромагнетики при температурах выше точки Кюри ведут себя как парамагнетики. Для ферромагнитных веществ зависимость намагниченности от напряжённости внешнего магнитного поля нелинейна.

Большинство полимеров по характеру взаимодействия с магнитным полем являются диамагнетиками. В молекуле, помещённой в однородное магнитное поле, внутримолекулярные электронные токи создают диамагнитный момент μ , пропорциональный напряженности магнитного поля H:

$$|\mu| = \chi |H|, \quad (1.2)$$

где χ - диамагнитная восприимчивость [22].

Магнитная восприимчивость одного моля атомов выражается следующим уравнением:

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum r_i^2, \quad (1.3)$$

где N – число Авогадро, e – заряд электрона, m – масса покоя электрона, c – скорость света в вакууме, r_i^2 – среднее расстояние i-го электрона от оси z его вращения [23].

Магнитная восприимчивость многоатомной системы представляет собой тензор с компонентами $\chi_{xx}, \chi_{yy}, \chi_{zz}$, соответствующими трём главным осям молекулы [23]. Средняя по направлениям восприимчивость равна

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}). \quad (1.4)$$

Диамагнитная восприимчивость связана со структурой молекулы и может быть анизотропной. Разницы компонент $\chi_{zz} - \chi_{xx}$ и $\chi_{zz} - \chi_{yy}$ представляют собой анизотропию диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$. В том случае, если молекулы вещества обладают магнитной анизотропией, в магнитном поле на такие молекулы действует магнитный момент, вызывающий их вращение. Знак $\Delta\chi$ характеризует направление ориентации молекул: если $\Delta\chi$ положительна, то молекулы ориентируются своими продольными осями параллельно силовым линиям магнитного поля. Причиной магнитной анизотропии молекул является магнитная анизотропия химических связей. Так, диамагнитная восприимчивость связи С-С в продольном направлении ($\chi_{||}$) меньше, чем в поперечном ($\chi_{\perp}$), т.е. $\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp} < 0$. В результате в магнитном поле связи С-С ориентируются перпендикулярно силовым линиям [24].

Примечательными являются данные о диамагнитной восприимчивости ароматических молекул. Для бензола, например, известны главные молярные восприимчивости (10^{-6} см³/моль): $\chi_{xx} = \chi_{yy} = -34.9$ и $\chi_{zz} = -94.6$. Значение анизотропии диамагнитной восприимчивости равно $\Delta\chi = \chi_{zz} - \chi_{yy} = -59.7$. Такое большое значение $\Delta\chi$ обуславливается кольцевыми токами, которые возникают в молекуле бензола при приложении магнитного поля, силовые линии которого направлены перпендикулярно плоскости бензольного кольца. В результате воздействия магнитного поля ароматические молекулы ориентируются плоскостью ароматического кольца параллельно силовым линиям магнитного поля [24].

Для неароматических молекул (для которых можно исключить кольцевой ток) диамагнитная анизотропия молекулы в первом приближении является суммой анизотропий межатомных связей, составляющих молекулы [22].

Поведение полимерных жидкокристаллических систем в силовых полях на описано в работах [7, 9-11, 25]. Известно, что макромолекулы способны ориентироваться в магнитном и электрическом полях. Причиной ориентации является анизотропия диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$ или диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$. Молекулы жидкокристаллических веществ выстраиваются так, чтобы направление с большими значениями χ (или ϵ) оказалось параллельным вектору напряжённости поля.

В настоящее время большое внимание уделяется холестерическим системам. Ориентация молекул в слоях параллельно внешнему магнитному полю приводит к увеличению шага спирали. При некоторой критической напряжённости магнитного поля (H_c) происходит разрушение холестерического порядка и образование вынужденного

нематического порядка [25]. Эволюция шага холестерической спирали под воздействием магнитного поля представлена на рисунке 1.19.

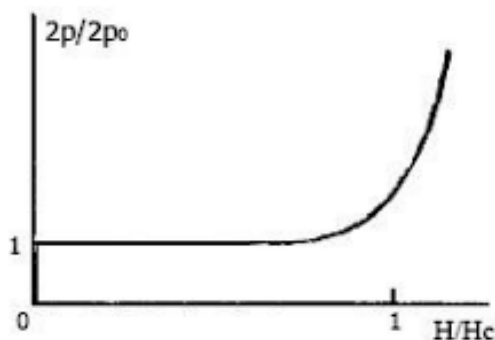


Рисунок 1.19 – Эволюция шага холестерической спирали под действием магнитного поля (в приведённых координатах) [25]

Критическая напряжённость описывается уравнением:

$$H_c = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{K_{22}}{\Delta\chi_m} \right)^{1/2} \frac{1}{2p_0}, \quad (1.5)$$

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.

Данное уравнение учитывает анизотропию $\Delta\chi$ одной молекулы [6].

1.6 Экспериментальные данные о влиянии магнитного поля на свойства полимерных систем

На кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета (с 2011 г. УрФУ) был выполнен ряд работ по исследованию влияния магнитного поля на свойства полимерных жидкокристаллических систем [26 – 29]. Было обнаружено, что при воздействии магнитного поля на жидкокристаллические растворы эфиров целлюлозы происходит повышение температур фазовых жидкокристаллических переходов и увеличение температурно-концентрационной области существования опалесцирующих анизотропных растворов.

Из данных, полученных для систем ГПЦ – ДМАА (см. рисунок 1.20) и ЦЭЦ – ДМАА (см. рисунок 1.21), видно, что в постоянном магнитном поле происходит увеличение температур жидкокристаллических фазовых переходов, что приводит к расширению температурной области существования жидкокристаллических фаз [27, 29].

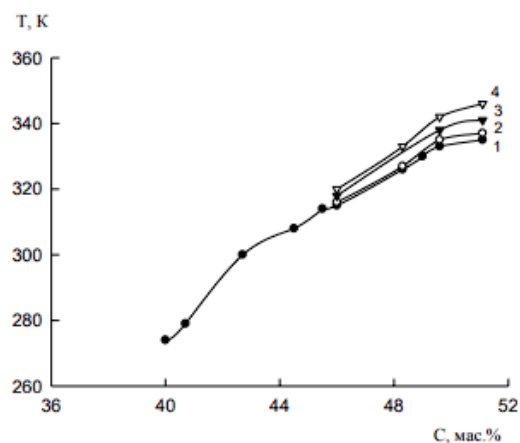


Рисунок 1.20 – Пограничные кривые системы ГПЦ – ДМАА: $N=0$ (1), 3 (2), 5 (3), и 9 кЭ (4) [29]

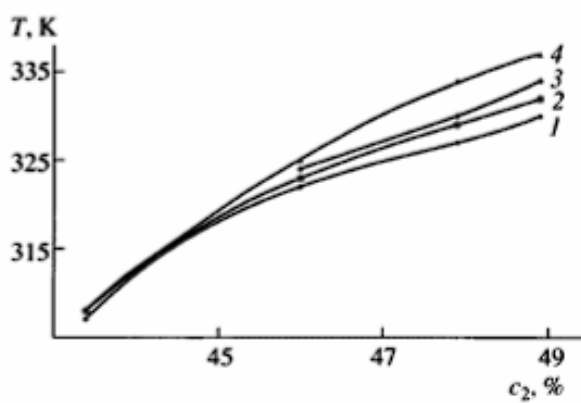


Рисунок 1.21 – Пограничные кривые системы ЦЭЦ-ДМАА. $N = 0$ (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4) [27]

Вместе с тем было обнаружено [26-28], что при воздействии магнитного поля на растворы происходит увеличение их вязкости (см. рисунок 1.22), а также увеличение размеров рассеивающих свет частиц (см. рисунок 1.23) в растворах [26].

На представленном ниже рисунке показано, что наложение магнитного поля увеличивает вязкость растворов ГПЦ – ДМСО, что связано с ориентацией магнитным полем макромолекул полимера.

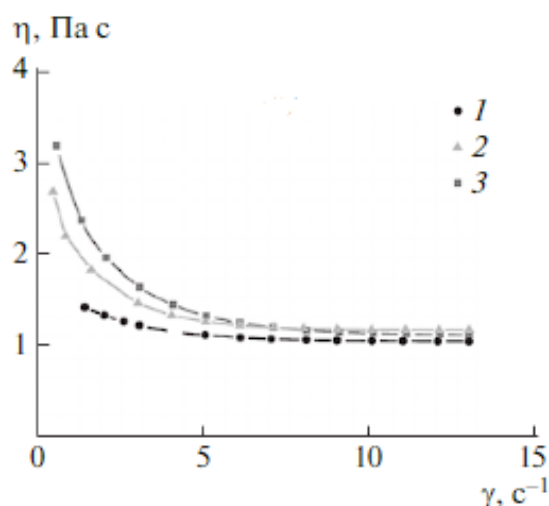


Рисунок 1.22 – Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ГПЦ в ДМСО $\omega_2 = 0.10$; $H = 0$ (1), $H_{\perp} = 3.7$ кЭ (2) и $H_{\parallel} = 3.6$ кЭ (3) [28]

На приведённом рисунке 1.23 видно, что при воздействии магнитного поля наблюдается дополнительное увеличение размеров рассеивающих свет частиц в изученных системах, что говорит о дополнительной сборке макромолекул эфиров целлюлозы в растворах.

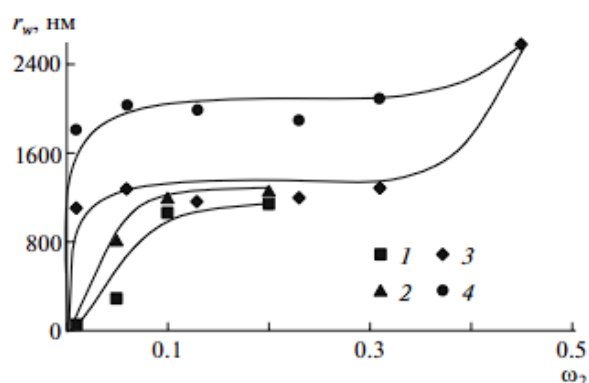


Рисунок 1.23 – Концентрационная зависимость размеров r_w рассеивающих свет частиц систем ЭЦ–ДМАА (1, 2) и ГЭЦ–ДМФА (3, 4). 1 и 3 – до обработки магнитным полем, 2 и 4 – после обработки [26]

1.7 Влияние наполнителей на структуру полимеров

Упаковка макромолекул является важной структурной характеристикой полимеров, определяющей их физико-химические свойства. Плотность упаковки молекул изменяется при любом изменении межмолекулярных взаимодействий, происходящем в системе. В зависимости от характера воздействия на полимер плотность упаковки молекул может как увеличиваться, так и уменьшаться. [16]

Обобщение экспериментальных данных, проведённое академиком Липатовым в работе [16], показывает, что взаимодействие молекул полимера с поверхностью наполнителя приводит к ограничению подвижности молекул в поверхностном слое на границе раздела. При этом происходит изменение распределения межмолекулярных сил, которое отражается на плотности упаковки макромолекул.

На рисунке 1.24 представлены изотермы сорбции паров метанола плёнками полиметилметакрилата (ПММА) с различным содержанием нарезанного стеклянного волокна. Из рисунка видно, что введение наполнителя приводит к увеличению адсорбции. В этом случае увеличение адсорбции связывается только с изменением структуры наполненного полимера.

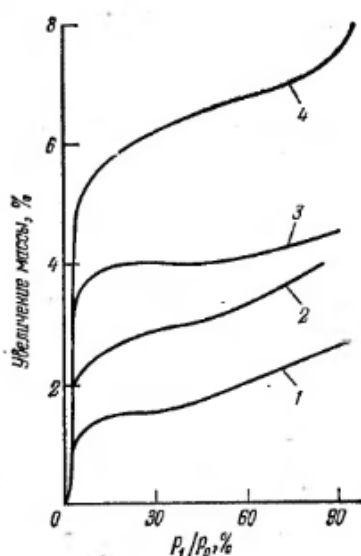


Рисунок 1.24 – Изотермы сорбции метанола плёнками полиметилметакрилата, полученных из растворов: 1 – ПММА; 2 – 10% наполнителя; 3 – с 30% наполнителя; 4 – 50% наполнителя

Табл. 1.2 – Значения удельной поверхности и объёмов пор ненаполненных и наполненных плёнок ПММА

Содержание наполнителя, %	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{п}, см^3/г$
0	56.7	0.0640
10	62.6	0.1087
30	93.0	0.1165
50	177.6	0.2072

Данные, показанные в таблице 1.2, показывают, что введение наполнителя приводит к увеличению объёма пор и удельной поверхности, из чего можно сделать вывод об

уменьшении плотности упаковки и сильном влиянии наполнителя на структурообразование.

В процессе получения плёнок из растворов или из расплавов происходит переход из вязкотекучего в стеклообразное состояние. Плёнкообразование сопровождается изменением конформации цепей и возникновением надмолекулярных структур. По мере высыхания плёнок происходит концентрирование полимера, вследствие чего затрудняется протекание релаксационных процессов.

Возникновение адсорбционных связей макромолекул с поверхностью наполнителя при формировании плёнки способствует дополнительному структурированию системы и ограничивает подвижность полимерных цепей вблизи поверхности. Связывание макромолекул с поверхностью и их ориентация в поверхностном слое затрудняют установление равновесного состояния полимера вблизи поверхности и препятствуют образованию плотно упакованной структуры.

1.8 Сорбция низкомолекулярных веществ полимерами

Понятие сорбции объединяет в себе два процесса – адсорбцию и абсорбцию. Эти два процесса могут происходить одновременно и в большинстве случаев они неразделимы.

Адсорбцией называется процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела двух фаз. Выделяют физическую и химическую адсорбцию. При физической адсорбции адсорбат взаимодействует с адсорбентом за счет сил Ван-дер-Ваальса, а при хемосорбции между ними происходят химические реакции [30].

Абсорбция – процесс поглощения газа или пара жидкостями и твёрдыми телами, происходящий во всём объёме абсорбента. [31]

Сорбция низкомолекулярных веществ полимерами рассмотрена в работе [32] Механизм сорбции низкомолекулярных веществ полимерами сложный и зависит от фазового и релаксационного состояния полимера, его пористой структуры, химического строения, гибкости цепей, межмолекулярного взаимодействия и термодинамического сродства полимера к сорбату, величина которого определяет механизм сорбции.

Механизм сорбции «инертных» сорбатов на полимерах не отличается от механизма сорбции на минеральных сорбентах. Так, на непористых кристаллических или эластических полимерах происходит процесс физической адсорбции.

Для микропористых сорбентов наблюдается механизм объёмного заполнения пор. Для сорбентов с переходными порами имеет место механизм послойного заполнения стенок пор, слияние полислоев и капиллярная конденсация. У макропористых сорбентов

отсутствует процесс капиллярной конденсации и наблюдается только физическая адсорбция.

Для качественного анализа изотерм сорбции можно классификацию Роджерса см. рисунок 1.25). Эта классификация основана на связи изотерм сорбции на полимерах с механизмом адсорбции.

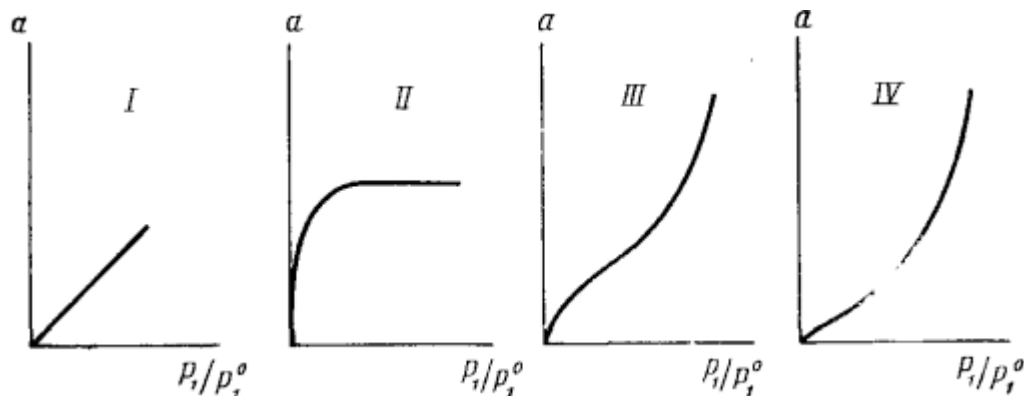


Рисунок 1.25 – Типы изотерм сорбции на полимерах по классификации Роджерса: а – равновесное количество сорбированного вещества, отнесённое к 1 грамму сорбента, P_1/P_0 – относительное давление пара [32]

Изотермы сорбции I типа характерны для сорбции газа, подчиняющейся закону Генри. Тип изотерм II отвечает системам, в которых адсорбат образует мономолекулярный слой на поверхности адсорбента. Изотермы типа III характерны для полимолекулярной адсорбции, при том, энергия взаимодействия между молекулами адсорбента и адсорбата больше, чем энергия взаимодействия молекул адсорбата между собой, то есть $E(\text{адсорбент} - \text{адсорбат}) > E(\text{адсорбат} - \text{адсорбат})$. Тип изотерм IV соответствует полимолекулярной адсорбции в случае, если $E(\text{адсорбент} - \text{адсорбат}) \leq E(\text{адсорбат} - \text{адсорбат})$.

Механизмы сорбции неинертных сорбатов на полимерах отличаются от механизмов сорбции инертных сорбатов. Под неинертными жидкостями и их парами понимают вещества, в которых полимеры набухают.

Выделяют несколько механизмов сорбции неинертных веществ, характерных для полимеров. Процесс растворения может происходить по-разному в зависимости от температур опыта (см. рисунок 1.26) – выше и ниже температуры стеклования (T_g).

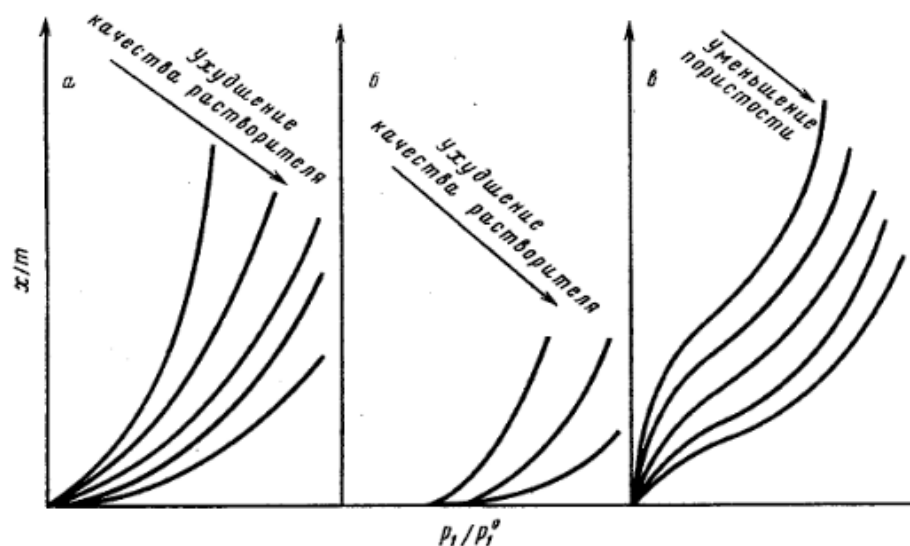


Рисунок 1.26 – Изотермы сорбции паров неинертных жидкостей полимерами: а – высокоэластическими; б – стеклообразными плотноупакованными; в – стеклообразными пористыми [33]

При $T > T_c$ полимеры находятся в высокоэластическом состоянии, поэтому механизм растворения паров флуктуационный и заключается в перестановке местами молекул сорбата и сегментов цепи полимера. Такие перестановки возможны уже при малых значениях давления пара P . Эти перестановки возможны с первых моментов поглощения пара из-за большой гибкости цепи. Изотермы сорбции эластомеров имеют вид кривых, вогнутых к оси ординат во всей области значений P_1/P_1^0 (см. рисунок 1.26.а). Чем хуже в термодинамическом смысле растворитель, тем ниже идет изотерма сорбции. Процесс в целом зависит от величины сродства растворителя к полимеру и от гибкости цепи последнего.

При $T < T_c$ сегментальное движение цепей практически не происходит, следовательно, перестановки местами молекул пара со звеньями цепей затруднены. Механизм взаимодействия пара с полимером заключается в проникновении его молекул в имеющиеся пустоты, которые в плотно упакованных полимерах малы. В таком случае при малых значениях P_1/P_1^0 количество сорбированного вещества может лежать за пределами чувствительности метода. В результате сорбция становится заметной с определенных значений давления P_1 , когда становится возможным обмен местами между звеньями цепи и молекулами сорбата. (см. рисунок 1.26.б)

Изотермы сорбции пористых стеклообразных полимеров имеют вид S-образной кривой с выпуклым начальным участком (см. рисунок 1.26.в). Этот участок отвечает стеклообразному состоянию системы полимер-сорбат, а точка перегиба на кривой

соответствует переходу системы при температуре опыта из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При малых значениях P_1/P_1^0 происходят одновременно процессы физической адсорбции паров в порах полимера и набухания последнего, которые разделить невозможно. При больших значениях P_1/P_1^0 сорбция протекает по флуктуационному механизму.

1.9 Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки представляют собой полые цилиндры, состоящие из одного или нескольких свернутых в цилиндр графитовых слоёв и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может быть рассмотрена как половина молекулы фуллерена. Углеродные нанотрубки могут иметь диаметр от одного до нескольких десятков нанометров, а длину – до нескольких микрон [14]. На рисунке 1.27 представлены структуры одностенных (ОУНТ) и многостенных (МУНТ) УНТ.

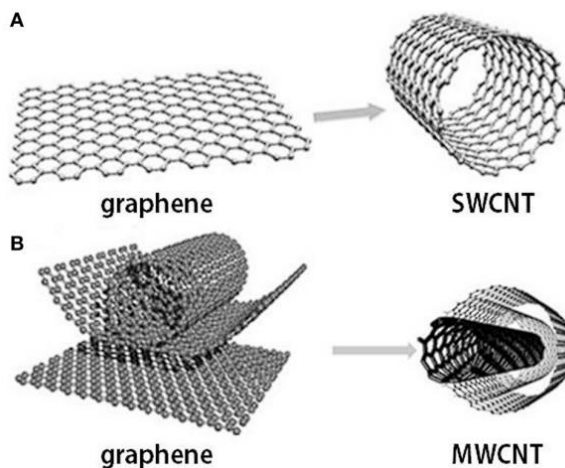


Рисунок 1.27 – Структуры ОУНТ (а) и МУНТ (б) [34]

Поперечная структура МУНТ представляет собой набор соосно уложенных одна в другую ОУНТ. Расстояние между соседними ОУНТ близко к величине 0.34 нм. Одностенные углеродные нанотрубки удерживаются в таком состоянии между собой благодаря силам Ван-дер-Ваальса [15].

В работах [15, 35] представлены данные о магнитных свойствах УНТ. Отмечается, что УНТ обладают отрицательной магнитной восприимчивостью, что указывает на их диамагнитные свойства. Так, значения магнитной восприимчивости МУНТ имеют порядок 10^{-5} ед.и/г. Предполагается, что диамагнетизм нанотрубок обусловлен протеканием электронных токов по окружности. Исходя из данных о структуре УНТ следует ожидать наличия анизотропии свойств нанотрубок. Авторами работы [36] было обнаружено, что в

магнитном поле УНТ ориентируются параллельно силовым линиям поля. Отсюда следует вывод, что $\chi_{||} > \chi_{\perp}$.

Также в работе [15] приводятся результаты исследований электропроводности УНТ. Так, сопротивление исследуемых индивидуальных нанотрубок изменяется в значительных пределах. Минимальное значение удельного сопротивления нанотрубок составило $5.1 \times 10^{-6} \text{ Ом} \times \text{см}$, а максимальное значение $5.8 \text{ Ом} \times \text{см}$. Также отмечается увеличение проводимости в магнитном поле.

По теоретическим оценкам коэффициент теплопроводности УНТ может достигать значений более $6000 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}}$. Имеются экспериментальные данные по оценке коэффициента теплопроводности одиночных УНТ. Так, значения коэффициента теплопроводности ОУНТ составили $1400 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}}$, а для МУНТ $2400 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}}$ [12, 13].

Результаты экспериментов показывают, что УНТ обладают аномальными значениями модуля Юнга, около 1 ТПа. Такие значения наблюдаются у нанотрубок с относительно небольшим количеством дефектов. Для нанотрубок с большой плотностью дефектов значения модуля Юнга составляют 30-150 ГПа [14].

Достоверная оценка свойств углеродных нанотрубок связана с рядом трудностей, связанных с размерами объектов исследования, с присутствием частиц катализаторов.

Углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве несущей подложки для осуществления катализа, удаляемой формы при получении керамических наноструктур, зонда для исследования поверхности на нанометровом уровне, а также как наполнитель композиционных материалов. [14]

Композитные материалы на основе полимеров и углеродных нанотрубок могут использоваться в качестве экранов электромагнитных помех [27-28], мембран для очистки воды, химических сенсоров, а также в солнечных панелях и суперконденсаторах [27].

2. Постановка задачи работы

XXI век можно назвать веком полимеров. Особое внимание сфокусировано на исследовании полимерсодержащих наноматериалов и их применении. В наше время материаловед не невозможно представить без эрудиции в мире нанотехнологий, в особенности – без знаний о нанокompозитах. Исследование таких систем является одним из направлений в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации». Наряду с этим следует отметить, что направление «Материаловедение и технология наноматериалов и наносистем» включено в федеральные образовательные стандарты 3-го поколения.

Как следует из литературного обзора, углеродные нанотрубки имеют малый вес и размеры, обладают электро- и теплопроводностью, механической прочностью, а также способны ориентироваться в магнитном поле. Также известно, что магнитное поле оказывает существенное влияние как на свойства растворов жесткоцепных полимеров с жидкокристаллическими фазовыми переходами, так и на свойства полученных из таких растворов плёнок.

Однако сведения о совместном влиянии магнитного поля и углеродных нанотрубок на свойства плёнок, полученных из растворов жидкокристаллических полимеров, практически отсутствуют.

В связи с этим целью работы явилась разработка методики получения плёночных композиционных наноматериалов на основе гидроксиэтилцеллюлозы и углеродных нанотрубок, полученных в магнитном поле и вне поля, исследование структуры и сорбционных свойств полученных плёнок.

Конкретные задачи работы сводились к следующим:

1. Разработка методики получения полимерных нанокompозитов на основе гидроксиэтилцеллюлозы и углеродных нанотрубок;
2. Изучение структуры и сорбционных свойств;
3. Изучение влияния магнитного поля на структуру и свойства плёночных полимерных композитных материалов.

3. Методика эксперимента

3.1 Объекты исследования

3.1.1 Полимер

Исследовали гидроксиэтилцеллюлозу (см. рисунок 3.1) марки Natrosol 250 LR (Aqualon, США) с молекулярной массой $M_n=8.4 \times 10^4$ и степенью замещения 2.5.

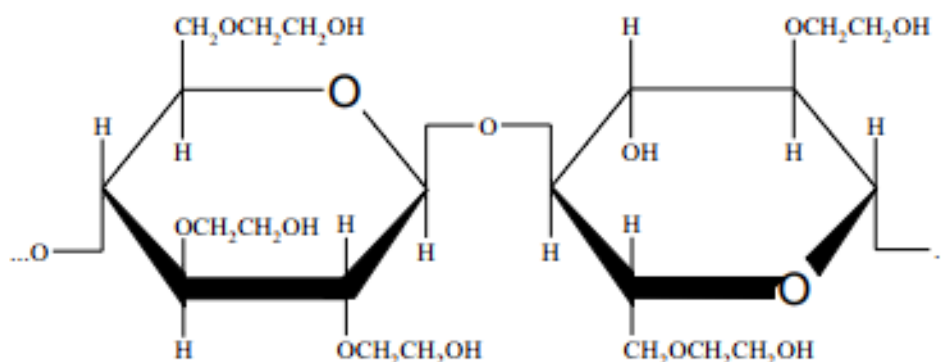


Рисунок 3.1 – структурная формула гидроксиэтилцеллюлозы

3.1.2 Наполнитель

В качестве наполнителя использовались углеродные нанотрубки (см. рисунок 3.2), предоставленные институтом катализа им. Г. К. Борескова, (г. Новосибирск) с диаметром трубок от 7 до 15 нанометров.

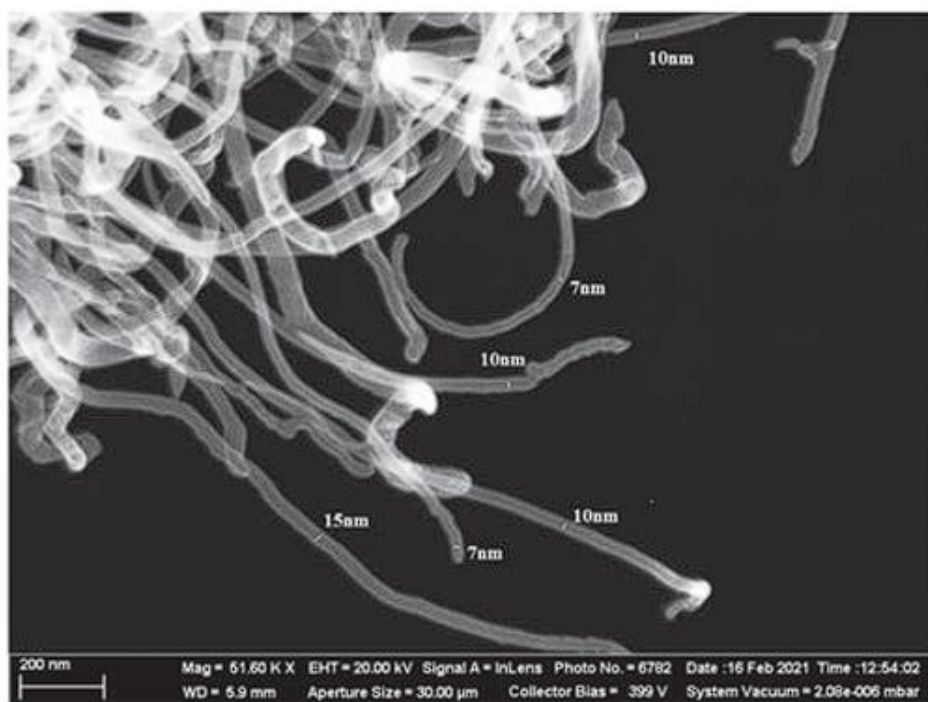


Рисунок 3.2 – Микрофотография УНТ, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии

3.1.3 Растворители

В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и этанол. Чистоту растворителей оценивали по показателям преломления n_D с помощью рефрактометра Atago NAR-2T LO.

3.1.4 Приготовление растворов

Растворы гидроксиэтилцеллюлозы готовили в смеси вода/этанол (80/20 масс. ч.) при комнатной температуре с последующим фильтрованием через стеклянный фильтр ПОР 100 с размерами пор 40 - 100 мкм. Для стабилизации гидроксиэтилцеллюлозы использовали бензойную кислоту в соотношении 0.4 масс. ч на 100 масс. ч. полимера. Навески исходных компонентов брали с точностью до 0.0001 г.

3.1.5 Приготовление суспензий

Для приготовления суспензий навески УНТ помещали в раствор ГЭЦ, затем перемешивали и диспергировали ультразвуком в течение одной минуты с использованием ультразвукового гомогенизатора Cole-Parmer CPX 750. Диспергирование проводилось при комнатной температуре при частоте 20 кГц и амплитуде ультразвукового излучения 20%. После приготовления суспензия охлаждалась до комнатной температуры.

3.1.6 Методика отливки плёнок

Плёнки получали методом полива растворов полимеров на подложку с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении в отсутствие магнитного поля и в поле с напряжённостью 3.7 кЭ. Схема установки представлена на рисунке 3.3.

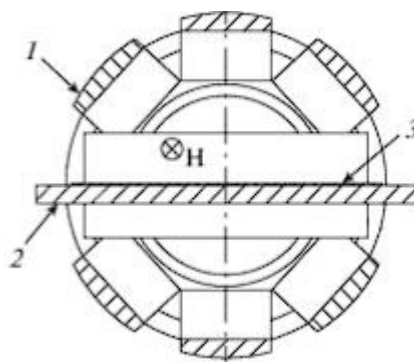


Рисунок 3.3 – Схема установки с постоянным магнитом: 1 – постоянный магнит, 2 – опора из алюминия, предназначенная для закрепления подложек и нанесения поливочного раствора, 3 – слой раствора [10]

Плётки помещали в вакуумный шкаф и высушивали при комнатной температуре и при остаточном давлении 100–130 мм рт. ст. до постоянной массы.

3.2 Методики исследований

3.2.1 Метод поляризационной микроскопии

Для определения влияния магнитного поля на структуру плёнок ГЭЦ использовали поляризационный микроскоп Olympus BX-51. Для изучения структуры плёнки помещали на предметное стекло и производили съёмку.

3.2.2 Метод сканирующей электронной микроскопии

Подготовка среза плёнки проводилась следующим образом: плёнка помещалась в сосуд с жидким азотом и выдерживалась в нём в течение 1-2 минут. После замораживания проводилось раскалывание плёнки. Перед началом измерений подготовленные пробы крепились на держателе образцов с помощью клейкой углеродной ленты.

Для минимизации эффекта зарядки поверхности исследуемого образца использовалось предварительное напыление проводящего слоя Cr толщиной 10 нм методом магнетронного распыления.

Визуализация морфологии поверхности среза плёнки методом сканирующей электронной микроскопии проводилась 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. Установка тока электронного зонда и апертуры объектива производилась в соответствии с выбранным увеличением. Визуализация поверхности образцов с помощью СЭМ производилась с разрешением 1024×768 точек. Изображения получены при детектировании сигнала вторичных электронов.¹

3.2.3 Методика рентгеноструктурного анализа

Полимерные плёнки исследовали с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker с излучением CuK α с длиной волны 1.5418 Å, в диапазоне углов от 5 до 45 °с шагом 0,05 °, постоянная времени – 2 секунды.

Полимерные плёнки исследовались следующим образом: плёнки помещались в плоскую кювету, которую закрепляли в держателе образцов дифрактометра. Затем устанавливается режим съёмки. В конце проводится фильтрация и удаление шумов.²

¹ Автор благодарит Кузнецова Д.К. за помощь в проведении исследования.

² Автор благодарит Селезнёву Н.В. за помощь в проведении исследования.

3.2.4 Объёмный метод сорбции

Изотермическая интервальная равновесная сорбция паров воды изучалась объёмным методом. Суть метода заключается в определении количества сорбированного вещества по убыли сорбата, занимающего определенный объем. Если вещество поместить в замкнутое пространство, заполненное паром или газом при определенном давлении, то вещество начнет адсорбировать пар (газ), следовательно, его масса будет возрастать, а давление пара (газа) уменьшаться. Через некоторого время давление в системе становится постоянным, а масса вещества перестает увеличиваться. Зная объем сосуда и твердого вещества, основываясь на законах идеальных газов, по снижению давления в замкнутом объеме сосуда рассчитывается количество адсорбированного пара (газа) [37].

Для проведения сорбции объёмным методом использовался автоматический анализатор ASAP 2020 фирмы Micromeritics (см. рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 – Общий вид анализатора ASAP 2020

Анализатор включает в себя систему дегазации и измерительную систему, состоящую из датчиков температуры и давления. Анализатор оборудован приставкой для сорбции паров, позволяющей измерять сорбцию паров жидкостей, в том числе воды. [54]

Объёмный метод сорбции включает в себя несколько этапов:

1. Дегазация образца с известной массой. Измеряемый образец помещается в ампулу, устанавливают в порт анализатора и деггазируют в вакууме при температуре ...
2. Измерение свободного объёма пробирки с помощью газообразного азота. Для этого измеряется равновесное давление азота при комнатной температуре и при температуре его кипения ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Свободный объем рассчитывается автоматически по значениям давления при разных температурах.

3. Измерение сорбции паров воды объектом исследования при комнатной температуре. Данный этап происходит автоматически.³

3.2.5 Расчет термодинамических параметров взаимодействия

Изменение удельных химических потенциалов паров воды $\Delta\mu_1$ рассчитывались на основании экспериментально полученных изотерм сорбции:

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{P}{P_s}, \quad (3.1)$$

где M_1 – молекулярная масса воды, $\frac{P}{P_s}$ – относительное давление.

Изменения удельного химического потенциала полимера $\Delta\mu_2$ рассчитывались по уравнению Гиббса-Дюгема:

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1, \quad (3.2)$$

где ω_1 , ω_2 – массовая доля растворителя и полимера вместе с наполнителем соответственно.

Изменения энергии Гиббса набухания рассчитывались по следующему уравнению:

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2. \quad (3.3)$$

В данной работе изменение химического потенциала воды $\Delta\mu_1$ характеризует работу по переносу 1 моля воды из фазы воды в полимерную композицию данного состава. В свою очередь $\Delta\mu_2$ характеризует работу по переносу 1 моля полимера из фазы полимера в полимерную композицию. Δg характеризует работу образования данной композиции.

3.2.6 Метод изучения кинетики набухания плёнок

Измерения проводили в изобарно-изотермических условиях в стеклянном цилиндрическом сосуде (см. рисунок 3.5)

³ Автор благодарит Кузнецову Е.Д. за помощь в проведении исследования.

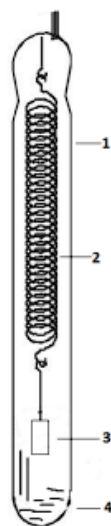


Рисунок 3.5 – Схема установки: цилиндрический сосуд (1), спиральные весы МакБена (2), образец (плёнка) (3), сорбат (4)

Рабочей частью установки является разъёмный цилиндрический сосуд (1), к головке которого подвешиваются спиральные весы Мак-Бена (2). В работе была использована предварительно прокалиброванная металлическая спираль с чувствительностью $\gamma = 0.35725$ мм/мг при $T = 298 \pm 0.2$ К. На нижний конец спирали помещали точно взвешенный образец плёнки (3). 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 производилось в насыщенных парах воды в течение 3 часов.

По полученным данным строили кинетические кривые набухания плёнок в координатах $\alpha = f(t)$, где t – время, мин; α – степень набухания, которую рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(m-m_0)}{m_0} = \frac{\Delta M}{m_0}, \quad (3.4)$$

где $\Delta M = \Delta L/\gamma$, мг; $\Delta L = L_i - L_0$, мм; L_i – показание катетометра в данный момент времени, L_0 – показание катетометра в начальный момент времени, γ – чувствительность спирали, мм/мг; m_0 – исходная масса плёнки.

3.2.7 Определение коэффициентов диффузии

Коэффициент диффузии определялся по кинетическим кривым сорбции паров воды. Кривые за время проведения опыта не выходят на насыщение, поэтому для расчёта было использовано уравнение [30]:

$$\ln G = \ln \left(\frac{8M_{\infty}D}{l^2} \right) - \frac{D}{l^2} \pi^2 t, \quad (3.5)$$

где $G = dM/dt$ – скорость изменения массы образца, мг/мин; M_{∞} – количество растворителя, сорбированного плёнкой в сорбционном равновесии, мг; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{мин}$; l – толщина плёнки, м; t – время, мин. Средняя толщина плёнок ГЭЦ/УНТ: 35 – 65 мкм для плёнок без УНТ, 140 – 240 мкм для плёнок с УНТ.

Исходные данные дифференцировали и строили зависимости $\ln G$ от t (см. рисунок 3.6).

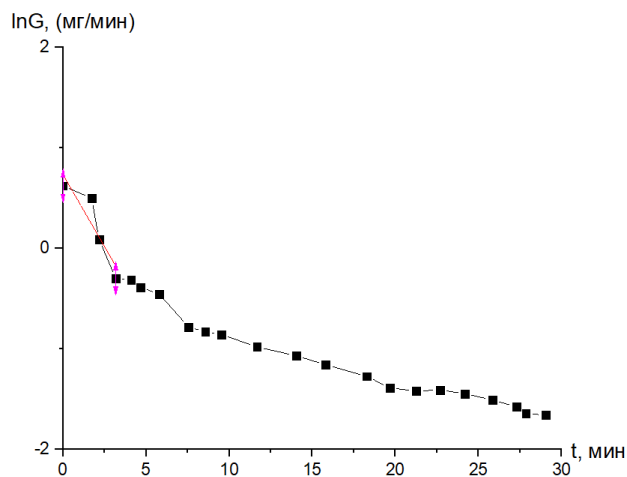


Рисунок 3.6 – Зависимость $\ln G = f(t)$ плёнки ГЭЦ, отлитой из раствора при $H=0$

У начального прямолинейного участка определяли тангенс угла наклона и рассчитывали коэффициент диффузии по формуле:

$$D = \frac{l^2}{\pi^2} \operatorname{tg} \beta, \quad (3.6)$$

где $\operatorname{tg} \beta$ – тангенс угла наклона начального прямолинейного участка зависимости $\ln G = f(t)$.

В данной работе используются эффективные коэффициенты диффузии для учёта разнотолщинности плёнок, содержащих УНТ. Эффективный коэффициент диффузии рассчитывался по формуле:

$$D_{эфф} = \operatorname{tg} \beta = \frac{D\pi^2}{l^2}. \quad (3.7)$$

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Получение плёнок гидроксиэтилцеллюлозы с различным содержанием углеродных нанотрубок

Для получения плёнок ГЭЦ, содержащих УНТ, было необходимо подобрать такие условия обработки суспензий ультразвуком, при которых отливаемые плёнки получались бы без дефектов. Путём подбора было найдено оптимальное время обработки суспензий ультразвуком. Так, после обработки суспензий в течение 3 и 2 минут и последующей поливки суспензий на подложку плёнки получались дефектными, с нарушениями сплошности. Наличие дефектов в получаемых плёнках связано с понижением молекулярной массы полимера во время ультразвуковой обработки [17,18]. После обработки суспензий в течение 1 минуты и последующей их поливки на подложку плёнки получались без дефектов.

4.2 Структура плёнок

Из представленных на рисунке 4.1 пограничных кривых системы ГЭЦ-вода-этанол и ГЭЦ-вода [11] следует, что в смеси вода/этанол (80/20) при концентрации ГЭЦ равной 10% происходит образование ЖК-фазы.

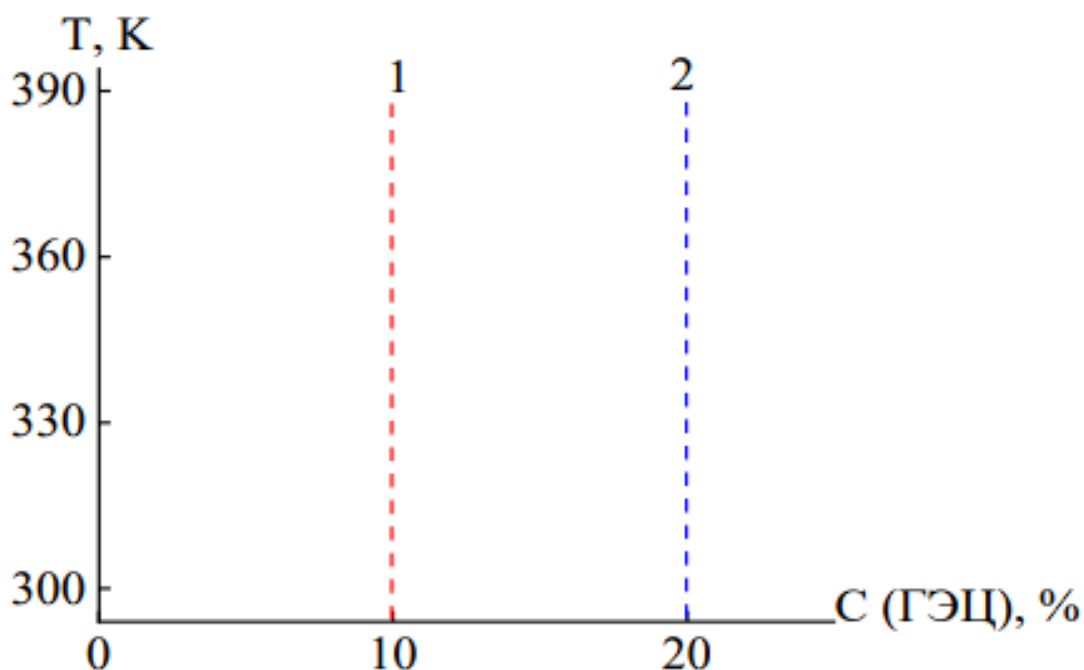


Рисунок 4.1 – Пограничные кривые систем ГЭЦ-вода-этанол (1) и ГЭЦ-вода (2)

Во время испарения растворителя из раствора происходит его концентрирование, т.е. увеличивается содержание ГЭЦ. В результате, при достижении концентрации ГЭЦ,

На рисунке 4.2 представлены микрофотографии плёнок ГЭЦ, полученных в магнитном поле и вне поля.



6

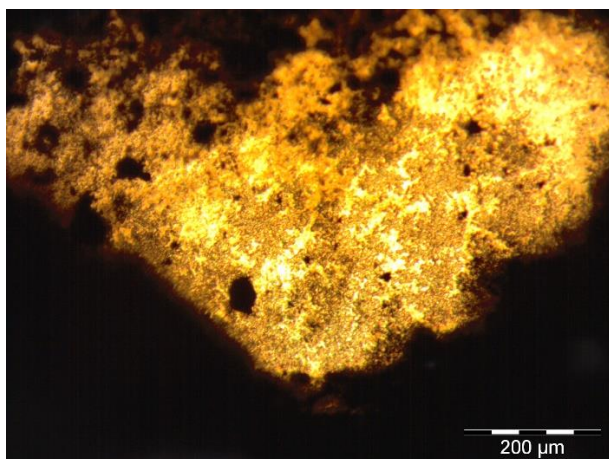
На рисунке 4.3 представлены дифрактограммы анизотропной (1) и изотропной (2) частей плёнки ГЭЦ.



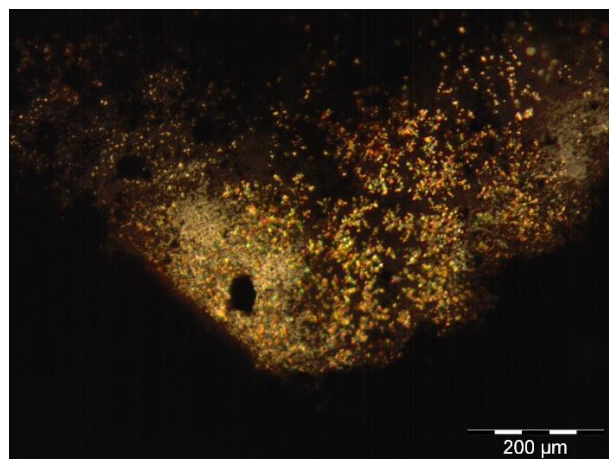
На дифрактограмме при $2\theta=21^\circ$ наблюдаются два пика. Интенсивность пика, соответствующего анизотропной части плёнки, больше, чем интенсивность пика анизотропной части. Это позволяет сделать вывод о большей упорядоченности в области анизотропных частиц.

На основании дифрактограмм с использованием уравнения Вульфа-Брэггов были рассчитаны межплоскостные расстояния для $2\theta = 21^\circ$: $d = 4.23 \text{ \AA}$.

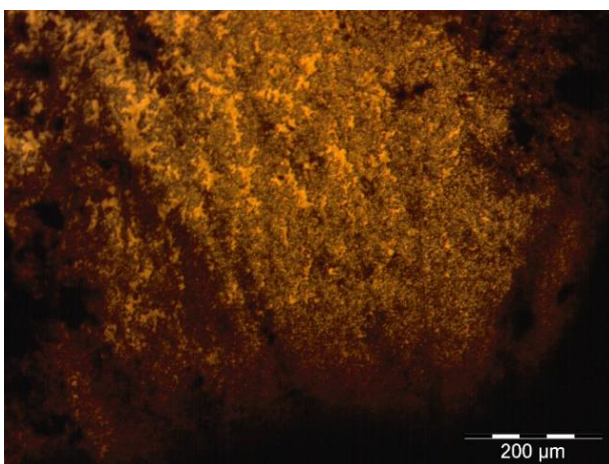
На рисунках 4.4-4.7 представлены микрофотографии плёнок ГЭЦ с различным содержанием УНТ, полученных в магнитном поле и в его отсутствие.



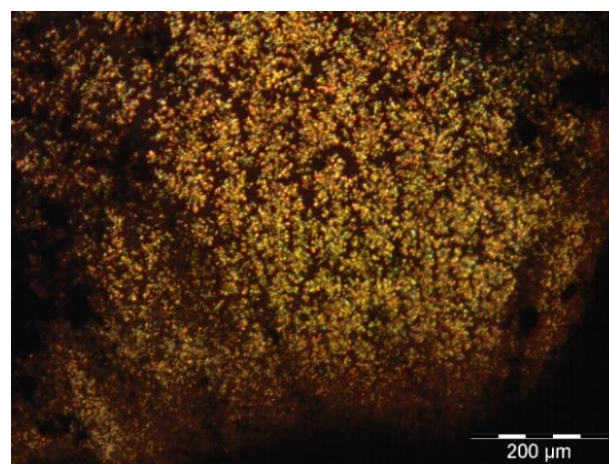
а



б

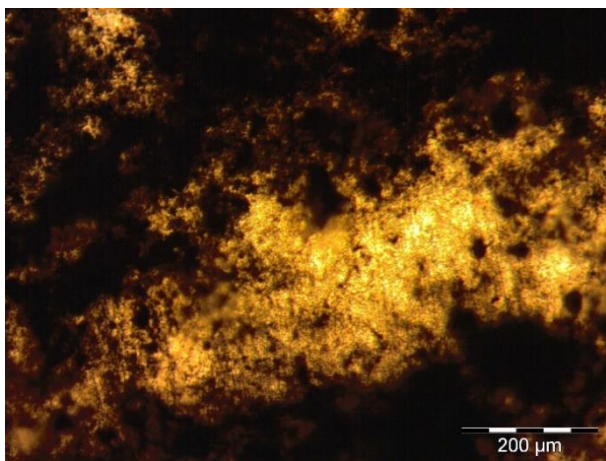


в

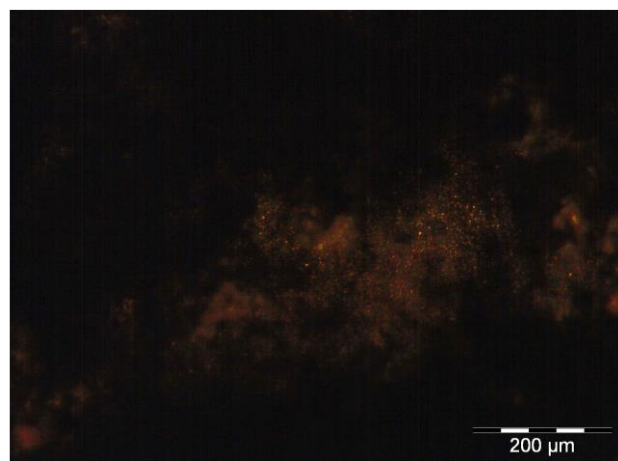


г

Рисунок 4.4 – Микрофотографии плёнок ГЭЦ с содержанием УНТ 3%, полученной вне магнитного поля: а, в – в неполяризованном свете; б, г – в поляризованном свете (поляроиды скрещены)

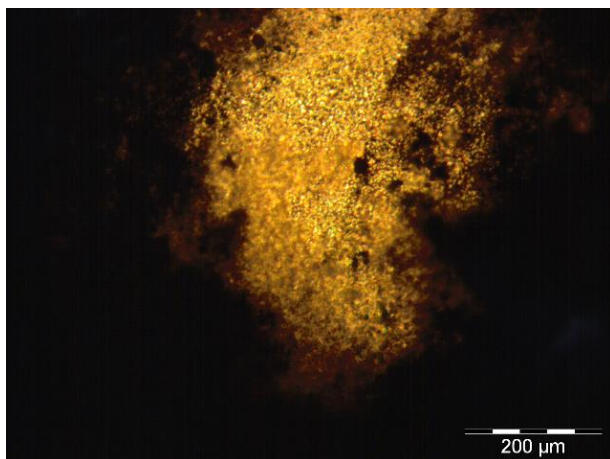


а

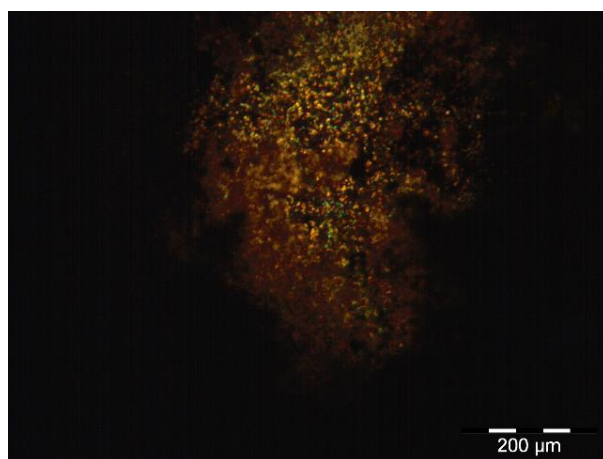


б

Рисунок 4.5 – Микрофотографии плёнки ГЭЦ с содержанием УНТ 3%, полученной в магнитном поле: а – в неполяризованном свете; б – в поляризованном свете (поляроиды скрещены)



а



б

Рисунок 4.6 – Микрофотографии плёнки ГЭЦ с содержанием УНТ 5%, полученной вне магнитного поля: а – в неполяризованном свете; б – в поляризованном свете (поляроиды скрещены)

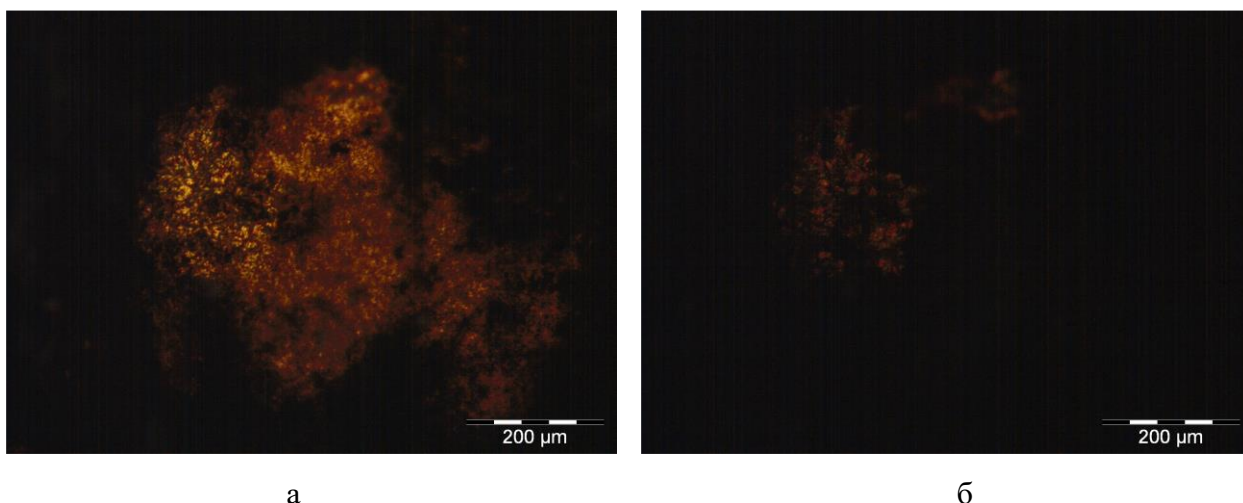


Рисунок 4.7 – Микрофотографии пленки ГЭЦ с содержанием УНТ 5%, полученной в магнитном поле: а – в неполяризованном свете; б – в поляризованном свете (поляроиды скрещены)

На представленных микрофотографиях имеются тёмные и светлые, окрашенные области. Темные области соответствуют углеродным трубкам, а светлые – полимеру. Исследование показывает, что в плёнках наблюдается образование анизотропных частиц. С увеличением содержания УНТ ожидаемо уменьшается прозрачность плёнок. Отмечается неоднородность распределения УНТ.

Результаты исследований плёнок ГЭЦ с содержанием УНТ 3 % методом сканирующей электронной микроскопии представлены на рисунках 4.8-4.10

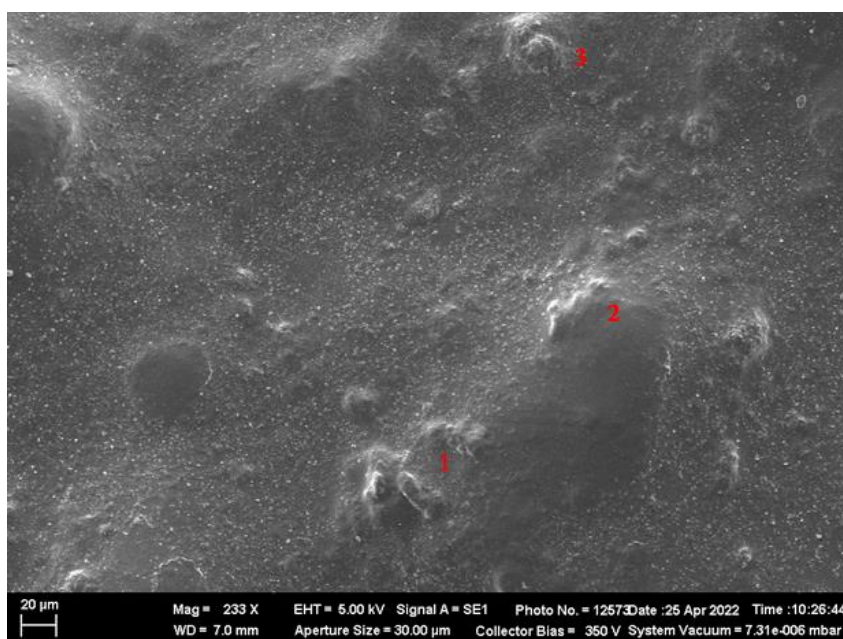


Рисунок 4.8 – Микрофотография плёнки ГЭЦ с содержанием УНТ 3%, полученной вне магнитного поля: 1,2,3 – агрегаты углеродных нанотрубок

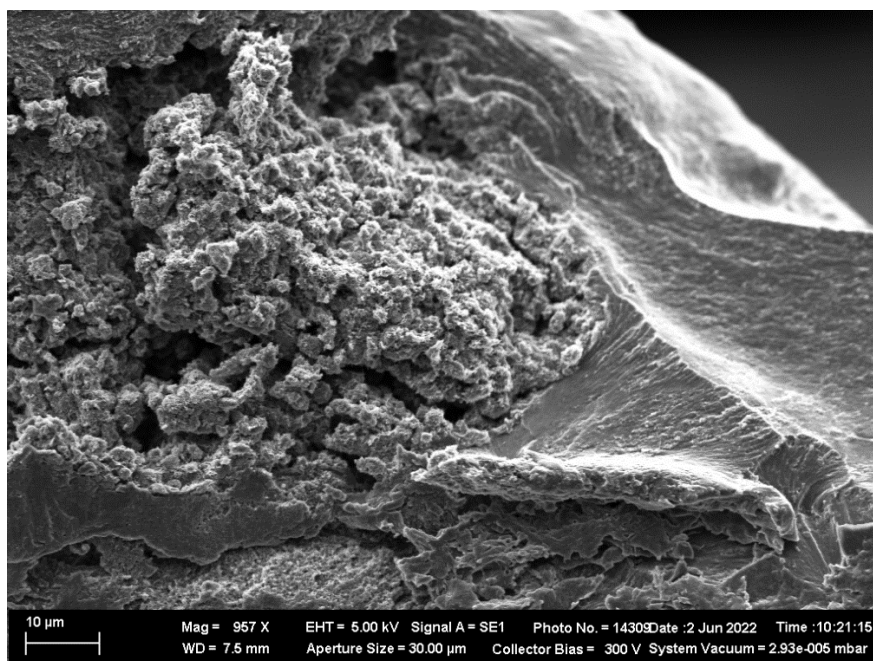
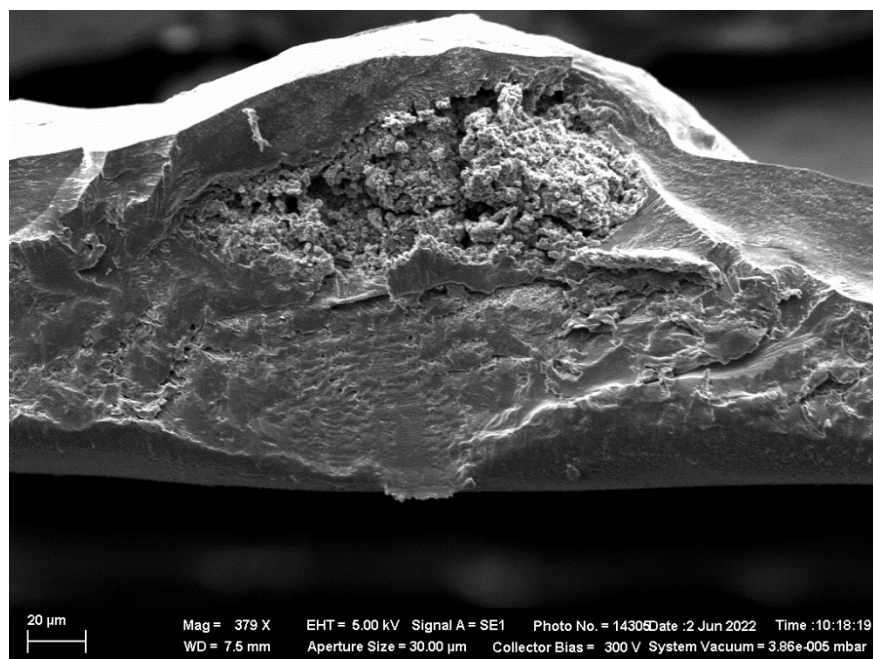


Рисунок 4.9 – Микрофотографии агрегата на сколе

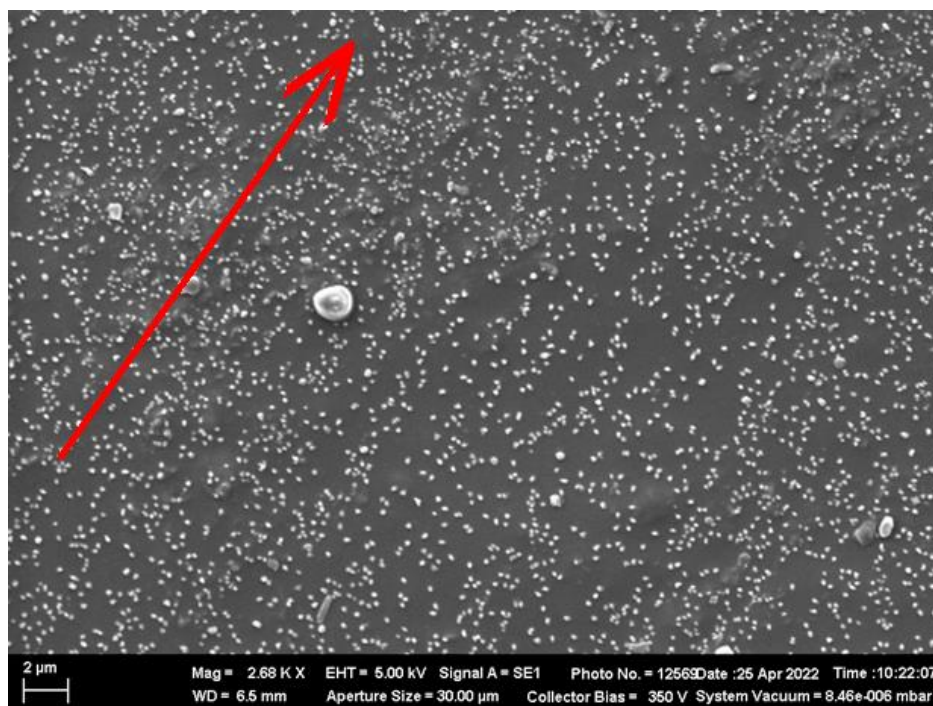


Рисунок 4.10 – Микрофотография пленки ГЭЦ с содержанием УНТ 3%, полученной в магнитном поле

Из микрофотографий следует, что УНТ распределяются в матрице ГЭЦ неоднородно и с образованием агрегатов (см. рисунки 4.8-4.9) из-за сил Ван-дер-Ваальса. Примечательным является тот факт, что на поверхности плёнки ГЭЦ с содержанием УНТ 3 %, полученной в магнитном поле, имеются области преимущественной ориентации агрегатов УНТ (направление ориентации обозначено на рисунке 4.10 красной стрелкой).

4.3 Кинетика набухания плёнок в парах воды и коэффициенты диффузии

На рисунке 4.11-4.12 приведены кинетические кривые набухания в насыщенных парах воды плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных вне магнитного поля.

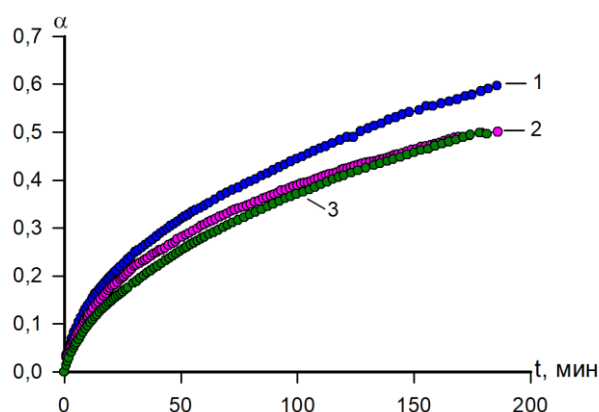


Рисунок 4.11 – Кинетические кривые набухания в парах воды плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных вне магнитного поля. Содержание УНТ: 1 – 0 %; 2 – 3 %; 3 – 5 %

На представленном рисунке наблюдается понижение степени набухания плёнок ГЭЦ при введении в них УНТ. Это может быть связано с тем, что углеродные нанотрубки практически не поглощают пары воды.

На рисунке 4.12 приведены кинетические кривые набухания в парах воды плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле.

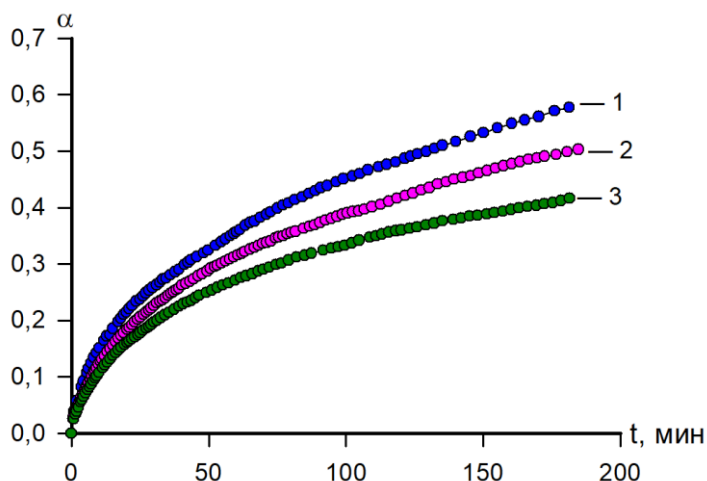


Рисунок 4.12 – Кинетические кривые набухания в парах воды плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле. Содержание УНТ: 1 – 0 %; 2 – 3 %; 3 – 5 %

На представленных рисунках наблюдается понижение степени набухания плёнок ГЭЦ при введении в них УНТ. При этом уменьшение степени набухания проявляется уже при содержании УНТ 3%. Наблюдаемое явление, с одной стороны, может быть связано с тем, что углеродные нанотрубки не поглощают пары воды или поглощают их незначительно по сравнению с водорастворимым полимером. С другой стороны, может проявляться влияние магнитного поля, приводящего к уплотнению структуры за счёт ориентации не только макромолекул, но и УНТ. Наиболее отчётливо влияние магнитного поля проявляется для плёнок ГЭЦ с содержанием 5 % УНТ.

На основе этих данных были рассчитаны коэффициенты диффузии D паров воды в плёнках ГЭЦ с различным содержанием УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Результаты представлены в таблице 4.1 и на рисунках П.1 – П.3.

Табл. 4.1 – Эффективные коэффициенты диффузии паров воды в плёнки ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и в его отсутствие

Коэффициент диффузии	H=0 кЭ	H=3.7 кЭ
Без наполнения		
$D_{\text{эфф}} \times 10^{-3}, \text{с}^{-1}$	4.77	8.92
5% наполнителя		
$D_{\text{эфф}} \times 10^{-3}, \text{с}^{-1}$	3.11	9.65

Из представленных данных видно, что для плёнок, полученных вне магнитного поля, наблюдается понижение эффективного коэффициента диффузии с добавлением 5% УНТ. Для плёнок, полученных в магнитном поле, наблюдается незначительное увеличение коэффициента диффузии.

4.4 Термодинамические параметры взаимодействия плёнок ГЭЦ/УНТ с водой

Данные по сорбции паров воды плёнками ГЭЦ и ГЭЦ/УНТ, полученными в магнитном поле и вне поля представлены в таблицах (П.1 – П.5).

На рисунке 4.13 представлены изотермы сорбции паров воды плёнками ГЭЦ/УНТ, полученными вне магнитного поля.

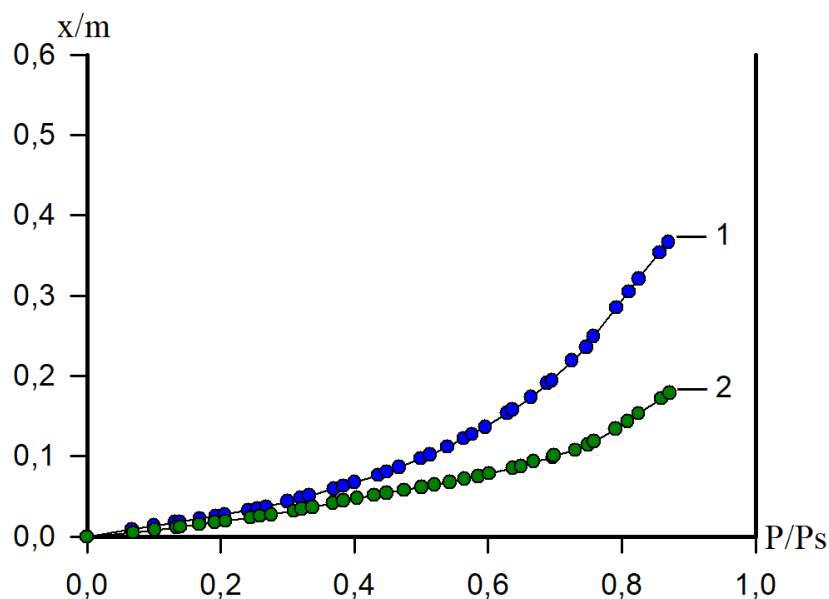


Рисунок 4.13 – Изотермы сорбции паров воды плёнками ГЭЦ/УНТ, полученными вне магнитного поля: 1 – 0 % УНТ; 2 – 5 % УНТ;

Из рисунка следует, что плёнки ГЭЦ/УНТ сорбируют меньше воды, чем плёнки без УНТ, т.е. наблюдаются закономерности, описанные выше.

На рисунке 4.14 представлены изотермы паров воды плёнками ГЭЦ/УНТ, полученными в магнитном поле.

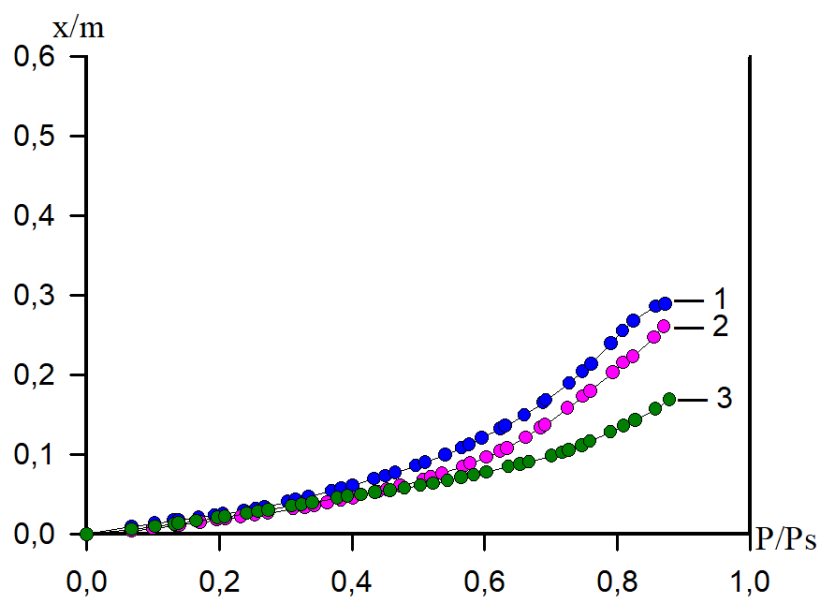


Рисунок 4.14 – Изотермы сорбции паров воды плёнками ГЭЦ/УНТ, полученными в магнитном поле: 1 – 0 % УНТ; 2 – 3 % УНТ; 3 – 5 % УНТ

Из приведённого рисунка следует, что изотермы имеют вид вогнутых кривых. Также можно сделать вывод, что плёнки ГЭЦ с 3 % и 5 % УНТ, полученные в магнитном поле, сорбируют меньше паров воды, чем плёнки ГЭЦ, полученные так же в поле.

Наложение магнитного поля приводит к ориентации макромолекул и уплотнению структуры, что в итоге сказывается на сорбции. Отмечается, что плёнки ГЭЦ/УНТ, полученные в магнитном поле, сорбируют меньше воды, чем плёнки, полученные вне поля. С увеличением содержания УНТ в плёнках наблюдается понижение изотерм сорбции, что может быть связано с дополнительной ориентацией УНТ в магнитном поле и уплотнением структуры плёнок.

На основании изотерм сорбции по уравнениям (3.1-3.3) были рассчитаны разности химических потенциалов $\Delta\mu_1$ и разности химических потенциалов $\Delta\mu_2$, а также средние удельные энергии Гиббса набухания Δg для плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Данные приведены в таблицах (П.6 – П.10). Получены концентрационные зависимости величин энергий Гиббса набухания плёнок ГЭЦ в парах воды от массовой доли твердых компонентов ω_2 .

На рисунках 4.15 и 4.16 представлены зависимости энергии Гиббса взаимодействия плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных без магнитного поля и в поле, с водой.

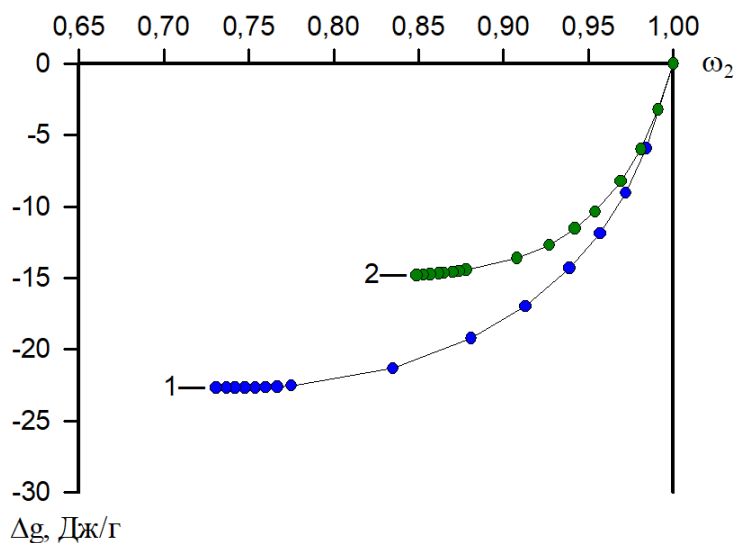


Рисунок 4.15 – Зависимости энергий Гиббса взаимодействия плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных вне магнитного поля (а): 1 – 0 % УНТ; 2 – 5 % УНТ

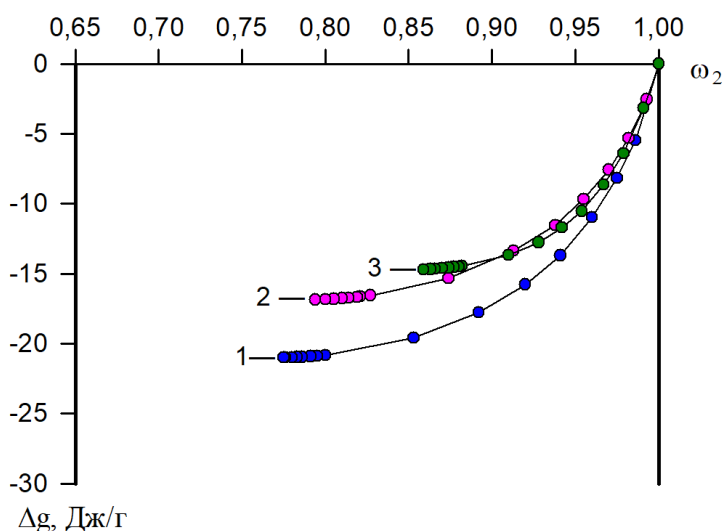


Рисунок 4.16 – Зависимости энергий Гиббса взаимодействия плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле: 1 – 0 % УНТ; 2 – 3 % УНТ; 3 – 5 % УНТ

Из приведённых рисунков следует, что энергии Гиббса взаимодействия плёнок ГЭЦ/УНТ с водой отрицательна во всей исследованной области, что говорит о самопроизвольности протекания процесса сорбции и совместимости воды с полимерной композицией. Также можно сделать вывод, что введение углеродных нанотрубок в ГЭЦ приводит к увеличению значений энергий Гиббса плёнок ГЭЦ/УНТ с водой. Иначе говоря, наблюдается ухудшение взаимодействия паров воды с полимерной композицией, что

связывается как с уплотнением структуры плёнок, так и с тем, что УНТ не сорбируют пары воды. При этом различия между плёнками, полученными в поле и без него незначительны.

На рисунках 4.17 и 4.18 представлены изменения химического потенциала ГЭЦ/УНТ, полученных в отсутствие магнитного поля и в поле.

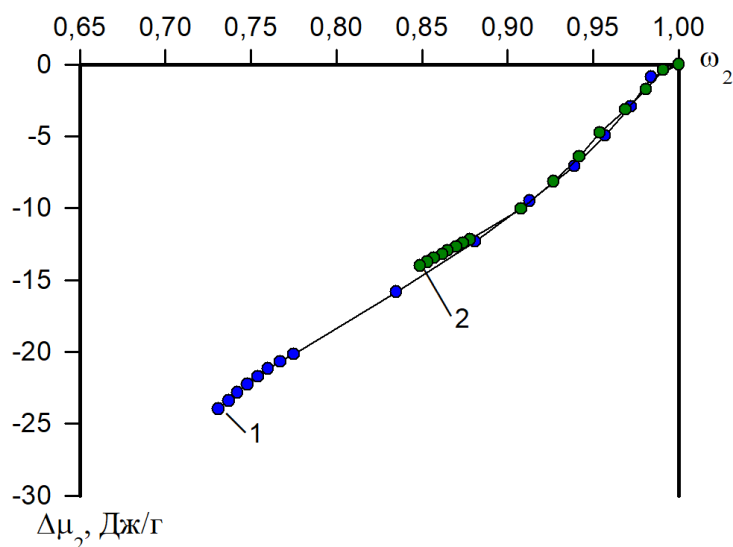


Рисунок 4.17 – Изменение химического потенциала ГЭЦ/УНТ, полученных вне магнитного поля: 1 – 0 %, 2 – 3 % и 3 – 5 % УНТ.

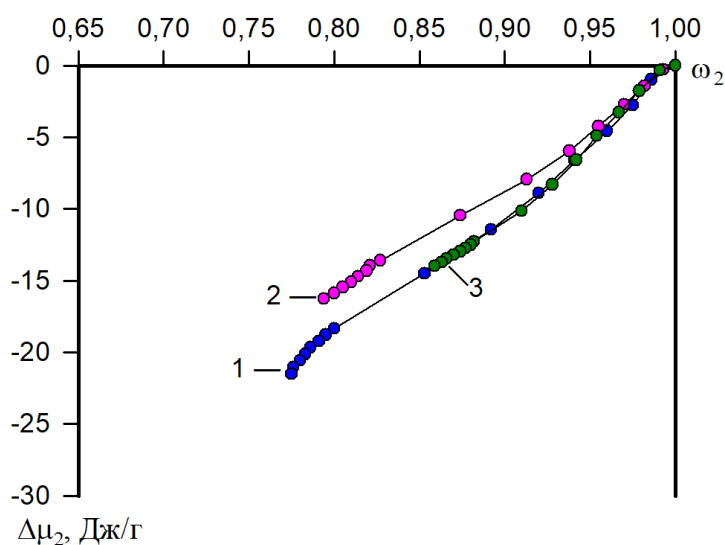


Рисунок 4.18 – Изменение химического потенциала ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле (б): 1 – 0 % УНТ; 2 – 3 % УНТ; 3 – 5 % УНТ

Из приведённых рисунков следует, что изменения химических потенциалов $\Delta\mu_2$ отрицательны во всей области исследования, что также говорит о самопроизвольном характере протекания сорбции. Отмечается, что различия химических потенциалов ГЭЦ в ГЭЦ/УНТ с 0 % и 5 % УНТ незначительны.

ВЫВОДЫ

1 Разработана методика получения плёночных композиционных наноматериалов на основе гидроксипропилцеллюлозы и углеродных нанотрубок в магнитном поле и без него.

2 Методом поляризационной микроскопии изучена структура плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Обнаружено, что полученные плёнки являются анизотропными, что связано с образованием жидкокристаллической фазы при испарении растворителя из раствора.

3 Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Показано, что наложение магнитного поля приводит к ориентации УНТ в пленках.

4 Изучена равновесная сорбция паров воды плёнками ГЭЦ/УНТ. Обнаружено, что плёнки, содержащие УНТ, сорбируют меньше воды, чем плёнки без УНТ. Плёнки ГЭЦ/УНТ, полученные в магнитном поле, сорбируют меньше воды, чем плёнки, полученные вне поля. С увеличением содержания УНТ в плёнках наблюдается понижение изотерм сорбции, что может быть связано с дополнительной ориентацией УНТ в магнитном поле и уплотнением структуры плёнок.

5 Рассчитаны разности химических потенциалов $\Delta\mu_1$ и разности химических потенциалов $\Delta\mu_2$, а также средние удельные энергии Гиббса набухания Δg для плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле и вне поля. Установлено, что разности химических потенциалов $\Delta\mu_2$ и энергии Гиббса взаимодействия плёнок ГЭЦ/УНТ с водой отрицательны во всей исследованной области, что говорит о самопроизвольности протекания процесса сорбции и совместимости воды с полимерной композицией. Отмечается, что введение УНТ в ГЭЦ приводит к увеличению значений энергий Гиббса и $\Delta\mu_2$ для плёнок ГЭЦ/УНТ с водой, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия воды с полимерной композицией. Такое наблюдение связывается с уплотнением структуры полимера и с невозможностью УНТ сорбировать пары воды.

6 Методом статической сорбции изучено набухание плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных в магнитном поле. Показано, что с увеличением содержания УНТ происходит уменьшение степени набухания. Также наблюдается уменьшение степени набухания при приложении магнитного поля. На основании полученных кинетических кривых набухания рассчитаны коэффициенты диффузии. Обнаружено уменьшение коэффициентов диффузии паров воды для плёнок, полученных вне магнитного поля. Для плёнок, полученных в магнитном поле, наблюдается незначительное увеличение коэффициентов диффузии.

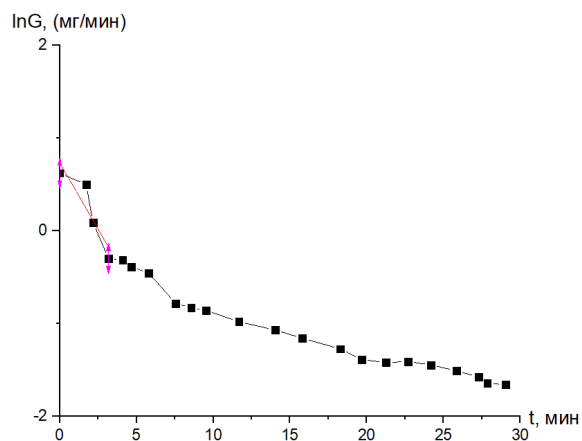
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Каблов В. Ф., Иощенко Ю. П., Кондруцкий Д. А. Новые перспективные композиционные и сорбционные материалы на основе полисахаридов и белков // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 4. – С. 87-88.
- 2 Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под ред. В.А. Кабанова. - М. : Советская энциклопедия, 1974-1986. Т. 3. - 1986. - 623 с.
- 3 Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. – Л. : Химия, 1974. – 208 с.
- 4 Bajdik J. The effect of the solvent on the film-forming parameters of hydroxypropylcellulose / J. Bajdik, G. Regdon Jr., T. Marek [et al.] // International Journal of Pharmaceutics – 2005. – V. 301. – P. 192–198.
- 5 Куличихин В.Г., Голова Л.К. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и её производных // Химия древесины. 1985. №3. С. 9-27.
- 6 Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 240 с.
- 7 Вшивков С. А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. – Екатеринбург. : АМБ, 2011. – 316 с.
- 8 Вшивков С.А., Русинова Е.В. Влияние природы компонентов на жидкокристаллические переходы в растворах эфиров целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2018. – Т. 60. – № 1. – С. 66-75.
- 9 Вшивков С. А., Жернов И. В., Надольский А. Л., Мизёв А. С. Влияние магнитного поля на фазовые переходы растворов и расплавов гибкоцепных полимеров // Высокомолекулярные соединения. А. – 2017. – Т. 59, № 4. – С. 299-306.
- 10 Галяс А.Г., Черных Н.А., Вшивков С.А. Сорбционные свойства пленок гидроксипропилцеллюлозы и этилцеллюлозы, полученных из смешанных растворителей в магнитном поле // Пластические массы. 2019. № 5-6. С. 11-13.
- 11 Нагорный Д.А. Структура и сорбционные свойства плёнок цианэтилцеллюлозы, полученных из смесей диметилацетамида и толуола в магнитном поле: дипл. Работа / УрФУ. – Екатеринбург, 2022. – 61 с.
- 12 Li Q., Liu C., Wang X., Fan S. Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method // Nanotechnology. – 2009. – V. 20, № 14. – DOI: 10.1088/0957-4484/20/14/145702
- 13 Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84, № 20. – P. 4613-4616.

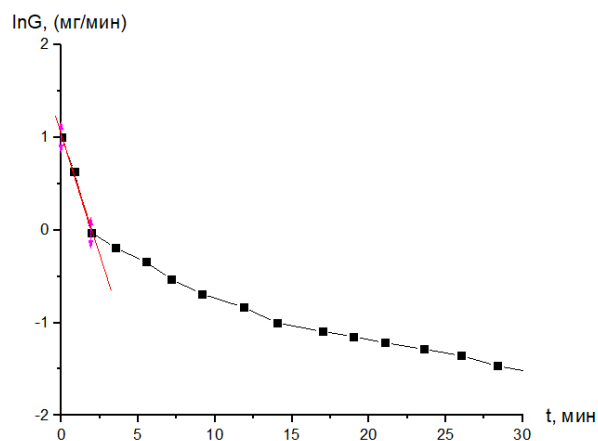
- 14 Елецкий А. В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физических наук – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233-274
- 15 Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945-972.
- 16 Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М. : «Химия», 1977. – 304 с.
- 17 Жидкокристаллический порядок в полимерах: пер. с англ. / Дж. Вендорф [и др.]; под ред. А. Блюмштейна. - М. : Мир, 1981. - 352 с.
- 18 Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. – М. : Наука, 1983. – 320 с.
- 19 Де Жен П. Физика жидких кристаллов. – М. : Мир, 1977. – 399 С.
- 20 Карлин Р. Магнетохимия. – М. : Мир, 1989. – 399 с.
- 21 Вонсовский С.В. Магнетизм. – М. : Наука, 1971 – 1032 с.
- 22 Maret G., Dransfeld K. Biomolecules and polymers in high steady magnetic fields // Strong and ultrastrong magnetic fields and their applications / Ed. by Dr. Fritz Herlach. – Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1985. – V. 57. – P. 143-204.
- 23 Дорфман, Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь / Я.Г. Дорфман. – М.: Физматгиз, 1961. – 231 с.
- 24 Kimura T. Study on the effect of magnetic field on polymeric materials and its application // Polym. J. – 2003. V. 35, № 11. – P. 823-843.
- 25 Вшивков С. А., Адамова Л. В., Сафронов А. П. Термодинамика полимерных систем. – Екатеринбург. : АМБ, 2011. – 480 с
- 26 Вшивков С.А., Русинова Е.В., Галяс А.Г. Влияние магнитного поля на реологические свойства эфиров целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. А. – 2012. – Т. 54, № 11. – С. 1596-1601.
- 27 Вшивков С. А., Русинова Е. В., Куценко Л. И., Галяс А. Г. Фазовые переходы жидкокристаллических растворов цианэтилцеллюлозы в магнитном поле // Высокомолек. соед. А. – 2007. – Т. 49, № 8. – С. 1582-1584.
- 28 Вшивков С.А., Солиман Т.С. Влияние магнитного поля на реологические свойства систем гидроксипропилцеллюлоза–этанол и гидроксипропилцеллюлоза–диметилсульфоксид // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2016. – Т. 58, № 3. – С. 225-232.
- 29 Вшивков С.А., Галяс А.Г. Фазовые жидкокристаллические переходы полимерных систем в магнитном поле // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 5. – С. 78-80.
- 30 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М. : «Химия», 1975. – 512 с.

- 31 Большая физическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. А.М. Прохоров. – М. : «Советская энциклопедия», 1988. – 30 т.
- 32 Тагер А.А., Цилипоткина М.В. Пористая структура полимеров и механизм сорбции // Успехи химии. – 1978. – Т. 47, Вып. 1. – С. 152-175.
- 33 Тагер А. А. Физико – химия полимеров. Изд. 4-е. – М. : Научный мир, 2007. – 91 с.
- 34 Vidu R., Rahman M., Mahmoudi M., Enachescu M., Poteca T.D., Opris I. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation // Frontiers in Systems Neuroscience. – 2014. – V. 8. Article 91.
- 35 Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных наноструктур // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 36, Вып. 6. – С. 641-664.
- 36 Fujiwara M., Oki E., Hamada M., Tanimoto Y., Shimomura Y. Magnetic Orientation and Magnetic Properties of a Single Carbon Nanotube // Journal of Physical Chemistry A. 2001. – V. 105, № 15. – P. 3746-3748.
- 37 Справочник средств измерений [Электронный ресурс] // Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020. URL: <http://www.all-pribors.ru/opisanie/49143-12-asap-2020-52060> (дата обращения: 30.05.20223).

ПРИЛОЖЕНИЕ

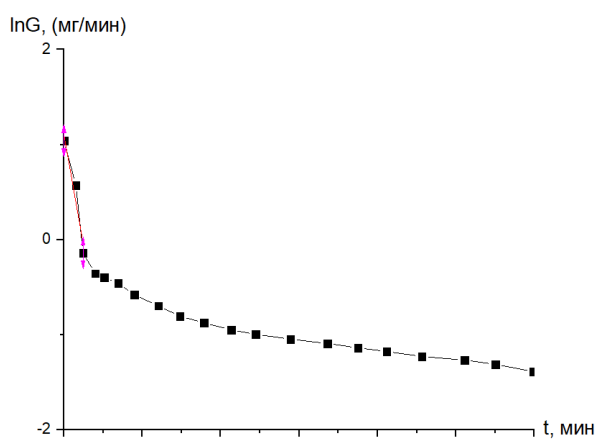


а

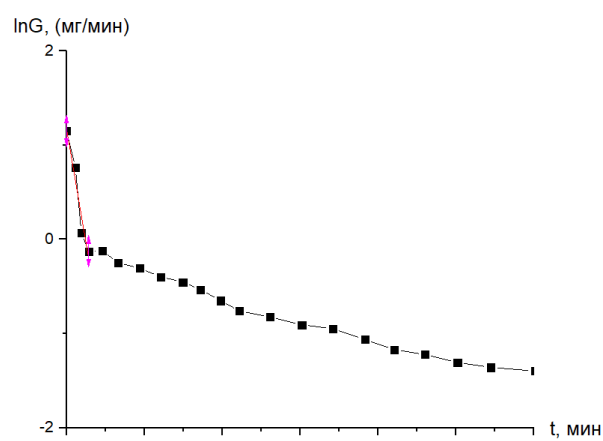


б

Рисунок П.1 – Зависимость $\ln G = f(t)$ плёнок ГЭЦ, полученных вне поля (а) и в магнитном поле (б)

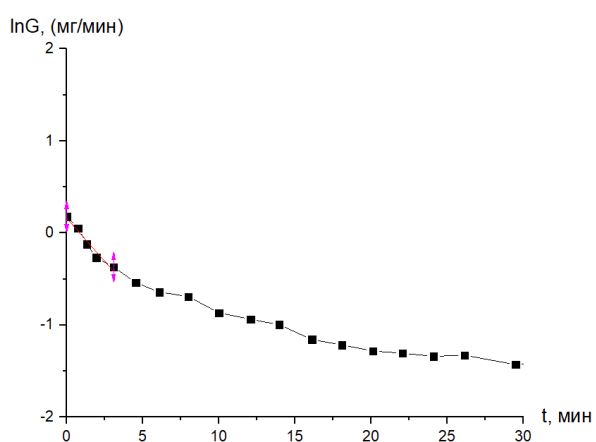


а

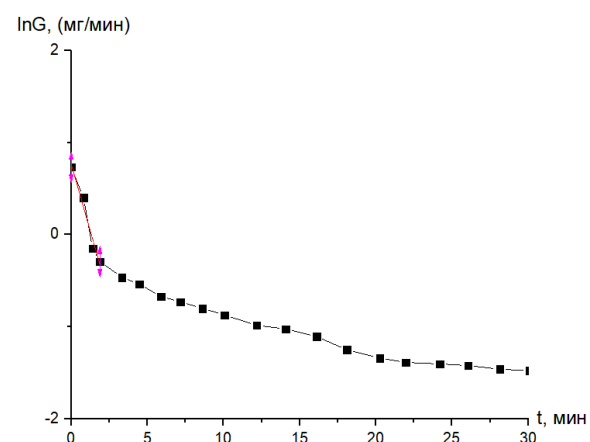


б

Рисунок П.2 – Зависимость $\ln G = f(t)$ плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных вне поля (а) и в магнитном поле (б) с содержанием УНТ 3%



а



б

Рисунок П.3 – Зависимость $\ln G = f(t)$ плёнок ГЭЦ/УНТ, полученных вне поля (а) и в магнитном поле (б) с содержанием УНТ 5%

Таблица П.1 – Данные по сорбции паров воды плёнкой ГЭЦ, полученной вне магнитного поля

P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г
0	0	0,3323	0,0511	0,6286	0,1537
0,0670	0,0093	0,3688	0,0595	0,6363	0,1579
0,1001	0,0137	0,3834	0,0630	0,6642	0,1734
0,1318	0,0177	0,4003	0,0674	0,6885	0,1912
0,1387	0,0186	0,4351	0,0766	0,6951	0,1946
0,1684	0,0225	0,4478	0,0805	0,7249	0,2192
0,1929	0,0258	0,4664	0,0863	0,7472	0,2358
0,2056	0,0274	0,4989	0,0971	0,7574	0,2491
0,2411	0,0326	0,5126	0,1019	0,7919	0,2851
0,2552	0,0350	0,5392	0,1120	0,8104	0,3050
0,2677	0,0374	0,5631	0,1222	0,8253	0,3212
0,2997	0,0438	0,5758	0,1271	0,8563	0,3538
0,3187	0,0480	0,5959	0,1364	0,8698	0,3669

Таблица П.2 – Данные по сорбции паров воды плёнкой ГЭЦ, полученной в магнитном поле

P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г
0	0	0,3351	0,0471	0,6240	0,1323
0,0679	0,0097	0,3695	0,0542	0,6316	0,1361
0,1025	0,0137	0,3841	0,0575	0,6604	0,1497
0,1315	0,0171	0,4008	0,0613	0,6886	0,1654
0,1387	0,0179	0,4335	0,0694	0,6925	0,1685
0,1686	0,0212	0,4505	0,0731	0,7277	0,1900
0,1927	0,0242	0,4652	0,0771	0,7480	0,2047
0,2056	0,0256	0,4962	0,0861	0,7608	0,2140
0,2375	0,0297	0,5108	0,0905	0,7903	0,2396
0,2549	0,0320	0,5409	0,0994	0,8084	0,2554
0,2684	0,0340	0,5654	0,1083	0,8243	0,2681
0,3028	0,0408	0,5767	0,1127	0,8581	0,2865
0,3149	0,0432	0,5957	0,1209	0,8725	0,2895

Таблица П.3 – Данные по сорбции паров воды плёнкой ГЭЦ с содержанием 3 % УНТ, полученной в магнитном поле

P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г
0	0	0,3433	0,0364	0,6236	0,1045
0,0678	0,0045	0,3632	0,0395	0,6338	0,1081
0,0996	0,0075	0,3833	0,0426	0,6622	0,1216
0,1347	0,0111	0,4015	0,0458	0,6849	0,1340
0,1400	0,0117	0,4392	0,0534	0,6914	0,1371
0,1712	0,0150	0,4522	0,0564	0,7252	0,1585
0,1962	0,0179	0,4729	0,0607	0,7486	0,1730
0,2088	0,0193	0,5080	0,0687	0,7594	0,1799
0,2321	0,0219	0,5193	0,0718	0,7933	0,2032
0,2537	0,0245	0,5360	0,0765	0,8093	0,2153
0,2732	0,0268	0,5675	0,0852	0,8241	0,2231
0,3117	0,0320	0,5785	0,0890	0,8557	0,2475
0,3288	0,0342	0,6028	0,0970	0,8706	0,2611

Таблица П.4 – Данные по сорбции паров воды плёнкой ГЭЦ с содержанием 5 % УНТ, полученной вне магнитного поля

P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г
0	0	0,3373	0,0366	0,6369	0,0850
0,0687	0,0051	0,3679	0,0417	0,6492	0,0875
0,1013	0,0083	0,3834	0,0446	0,6676	0,0935
0,1343	0,0116	0,4036	0,0480	0,6968	0,0988
0,1392	0,0122	0,4296	0,0516	0,6984	0,1007
0,1678	0,0153	0,4482	0,0544	0,7304	0,1077
0,1912	0,0179	0,4739	0,0578	0,7495	0,1141
0,2071	0,0194	0,5005	0,0616	0,7583	0,1183
0,2441	0,0235	0,5196	0,0644	0,7903	0,1341
0,2587	0,0256	0,5427	0,0679	0,8085	0,1433
0,2755	0,0274	0,5645	0,0717	0,8250	0,1533
0,3094	0,0320	0,5852	0,0750	0,8592	0,1722
0,3210	0,0342	0,6010	0,0786	0,8712	0,1787

Таблица П.5 – Данные по сорбции паров воды плёнкой ГЭЦ с содержанием 5 % УНТ, полученной в магнитном поле

P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г	P/Ps	x/m г/г
0	0	0,3404	0,0401	0,6362	0,0847
0,0682	0,0060	0,3777	0,0456	0,6534	0,0878
0,1033	0,0097	0,3936	0,0476	0,6671	0,0907
0,1327	0,0130	0,4140	0,0497	0,7011	0,0984
0,1387	0,0137	0,4348	0,0526	0,7175	0,1025
0,1654	0,0169	0,4573	0,0554	0,7275	0,1057
0,1968	0,0209	0,4791	0,0579	0,7469	0,1112
0,2083	0,0221	0,5033	0,0613	0,7587	0,1168
0,2415	0,0263	0,5227	0,0640	0,7899	0,1284
0,2584	0,0286	0,5445	0,0672	0,8099	0,1360
0,2742	0,0305	0,5646	0,0712	0,8276	0,1433
0,3092	0,0355	0,5838	0,0746	0,8578	0,1571
0,3243	0,0377	0,6027	0,0781	0,8788	0,1693

Таблица П.6 – Значение энергии Гиббса взаимодействия и разности химических потенциалов для плёнки ГЭЦ, полученной вне магнитного поля

ω_2	Δg^m, Дж/г	$\Delta \mu_1$, Дж/г	$\Delta \mu_2$, Дж/г
1	0		
0,98	-5,92	-316,93	-0,88
0,97	-9,04	-221,53	-2,92
0,96	-11,87	-165,72	-4,95
0,94	-14,31	-126,12	-7,07
0,91	-16,98	-95,41	-9,50
0,88	-19,22	-70,31	-12,32
0,84	-21,32	-49,09	-15,83
0,78	-22,53	-30,71	-20,15
0,77	-22,61	-29,00	-20,66
0,76	-22,65	-27,32	-21,19
0,75	-22,69	-25,65	-21,72
0,75	-22,70	-24,00	-22,27
0,74	-22,71	-22,37	-22,82
0,74	-22,70	-20,76	-23,39
0,73	-22,68	-19,17	-23,97

Таблица П.7 – Значение энергии Гиббса взаимодействия и разности химических потенциалов для плёнки ГЭЦ, полученной в магнитном поле

ω_2	Δg^m , Дж/г	$\Delta \mu_1$, Дж/г	$\Delta \mu_2$, Дж/г
1	0		
0,99	-5,46	-316,93	-0,97
0,98	-8,16	-221,53	-2,78
0,96	-10,98	-165,72	-4,57
0,94	-13,70	-126,12	-6,62
0,92	-15,76	-95,41	-8,88
0,89	-17,77	-70,31	-11,44
0,85	-19,58	-49,09	-14,48
0,80	-20,83	-30,71	-18,35
0,80	-20,88	-29,00	-18,79
0,79	-20,92	-27,32	-19,23
0,79	-20,95	-25,65	-19,67
0,78	-20,97	-24,00	-20,13
0,78	-20,98	-22,37	-20,58
0,78	-20,98	-20,76	-21,04
0,78	-20,98	-19,17	-21,50

Таблица П.8 – Значение энергии Гиббса взаимодействия и разности химических потенциалов для плёнки ГЭЦ с содержанием 3 % УНТ, полученной в магнитном поле

ω_2	Δg^m , Дж/г	$\Delta \mu_1$, Дж/г	$\Delta \mu_2$, Дж/г
1	0		
0,99	-2,53	-316,78	-0,27
0,98	-5,31	-221,42	-1,42
0,97	-7,57	-165,64	-2,73
0,96	-9,68	-126,06	-4,24
0,94	-11,54	-95,36	-5,96
0,91	-13,36	-70,28	-7,93
0,87	-15,31	-49,07	-10,45
0,83	-16,54	-30,70	-13,59
0,82	-16,64	-28,99	-13,95
0,82	-16,68	-27,30	-14,33
0,81	-16,73	-25,64	-14,70
0,81	-16,77	-23,99	-15,08
0,81	-16,82	-22,36	-15,47
0,80	-16,84	-20,75	-15,87
0,79	-16,87	-19,16	-16,27

Таблица П.9 – Значение энергии Гиббса взаимодействия и разности химических потенциалов для плёнки ГЭЦ с содержанием 5 % УНТ, полученной вне магнитного поля

ω_2	Δg^m , Дж/г	$\Delta \mu_1$, Дж/г	$\Delta \mu_2$, Дж/г
1	0		
0,99	-3,21	-316,78	-0,39
0,98	-5,99	-221,42	-1,73
0,97	-8,23	-165,64	-3,13
0,95	-10,35	-126,06	-4,73
0,94	-11,53	-95,36	-6,40
0,93	-12,71	-70,28	-8,15
0,91	-13,61	-49,07	-10,04
0,88	-14,44	-30,70	-12,18
0,87	-14,51	-28,99	-12,43
0,87	-14,57	-27,30	-12,67
0,87	-14,65	-25,64	-12,93
0,86	-14,68	-23,99	-13,19
0,86	-14,73	-22,36	-13,46
0,85	-14,76	-20,75	-13,73
0,85	-14,79	-19,16	-14,01

Таблица П.10 – Значение энергии Гиббса взаимодействия и разности химических потенциалов для плёнки ГЭЦ с содержанием 5 % УНТ, полученной вне магнитного поля

ω_2	Δg^m , Дж/г	$\Delta \mu_1$, Дж/г	$\Delta \mu_2$, Дж/г
1	0		
0,99	-3,16	-316,78	-0,34
0,98	-6,40	-221,42	-1,76
0,97	-8,64	-165,64	-3,27
0,95	-10,52	-126,06	-4,91
0,94	-11,70	-95,36	-6,58
0,93	-12,76	-70,28	-8,31
0,91	-13,66	-49,07	-10,15
0,88	-14,43	-30,70	-12,27
0,88	-14,48	-28,99	-12,50
0,88	-14,52	-27,30	-12,73
0,87	-14,56	-25,64	-12,97
0,87	-14,61	-23,99	-13,21
0,87	-14,65	-22,36	-13,46
0,86	-14,67	-20,75	-13,71
0,86	-14,70	-19,16	-13,96

