Сорбционные свойства пленок гидроксипропилцеллюлозы и этилцеллюлозы, полученных из смешанных растворителей в магнитном поле

Sorption properties of the hydroxypropylcellulose and ethylcellulose films, formed from mixed solvents in the magnetic field

А.Г. ГАЛЯС, Н.А. ЧЕРНЫХ, С.А. ВШИВКОВ

A.G. GALYAS, N.A. CHERNYKH, S.A. VSHIVKOV

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

A.G.Galias@urfu.ru

Сорбционным методом и методом поляризационной микроскопии изучены диффузионные свойства и структура пленок гидроксипропилцеллюлозы и этилцеллюлозы, полученных из смешанных растворителей в магнитном поле и в его отсутствие. Обнаружено изменение коэффициентов диффузии растворителей в пленки, полученные при воздействии магнитного поля.

Ключевые слова: диффузия, жидкокристаллические полимеры, магнитное поле, полимерные пленки, структура

Diffusion properties and structure of the hydroxypropyl- and ethylcellulose films, formed from mixed solvents in the magnetic field and in its absence, have been studied with sorption method and polarized microscopy. It was found the change of the diffusion coefficients of solvents into the films, obtained under the influence of the magnetic field.

Keywords: diffusion, liquid crystalline polymers, magnetic field, polymer films, structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-11-13

На сегодняшний день имеется довольно много данных о влиянии магнитного поля на поведение жесткоцепных и полужесткоцепных полимеров в растворах [1–4]. Так, в работе [2] представлены экспериментальные данные о расширении температурной области существования жидкокристаллических фаз в растворах эфиров целлюлозы под действием магнитного поля. Обнаружен пороговый характер воздействия магнитного поля на фазовые ЖК переходы в растворах эфиров целлюлозы [2], что согласуется с теоретическими представлениями [1]. Кроме того, под действием магнитного поля вязкость растворов эфиров целлюлозы, как правило, возрастает, и увеличиваются размеры надмолекулярных частиц [3, 4]. Имеются немногочисленные сведения о влиянии магнитного поля на структуру и свойства полимеров в твердом состоянии [5, 6]. В работе [5] обнаружено увеличение теплоемкости композита на основе ацетобутирата целлюлозы и полиуретана, полученного при воздействии магнитного поля. В работе [6] установлено, что под действием магнитного поля размеры сферолитов полиэтиленгликоля уменьшаются на порядок [6]. Поскольку подавляющее большинство полимеров используется именно в твердом состоянии, подобные исследования могут представлять практический интерес.

Для регулирования свойств полимеров, получаемых из растворов, широко используются смешанные растворители. Поэтому совместное применение смешанных растворителей и магнитного поля в процессе формирования полимерного материала может позволить очень тонко регулировать его структуру. Целью настоящей работы явилось изучение структуры и сорбционных свойств пленок гидроксипропилцеллюлозы и этилцеллюлозы, полученных из смешанных растворителей при воздействии магнитного поля. Выбор полимеров обусловлен тем, что ранее было обнаружено влияние магнитного поля на фазовые ЖК переходы в их растворах [4, 7].

Экспериментальная часть

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) со степенью замещения 3,1 и $M_w = 10^5$, этилцеллюлозу (ЭЦ) со степенью замещения 2,6 и $M_n = 2,4 \times 10^4$ фирмы Acros Organics (Бельгия). Степень замещения использованных полимеров рассчитана по результатам элементного анализа. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, этанол (95%), толуол и изопропанол. Контроль

степени чистоты растворителей проводили по показателю преломления [8], который определяли с помощью рефрактометров ИРФ-22 и NAR-2T.

Предварительно готовили смешанные растворители, задавая требуемое соотношение компонентов. Растворы полимеров в смешанных растворителях готовили при комнатной температуре, с последующим фильтрованием через стеклянный фильтр с размерами пор 40–100 мкм.

Пленки получали методом полива растворов полимеров на подложку с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении как в магнитном поле с напряженностью 3,6 и 3,7 кЭ, так и в его отсутствие. Окончательную сушку пленок до постоянной массы проводили при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 100–130 мм рт.ст. Для отливки пленок использовали две установки, схемы которых представлены на рис. 1.

Рис. 1. Схемы установок с постоянными магнитами, создающими магнитное поле с силовыми линиями, направленными параллельно ($H_{||} = 3,6$ кЭ) (а) и перпендикулярно ($H_{\perp} = 3,7$ кЭ) (б) продольной оси отливаемой пленки. 1 – постоянный магнит, 2 – алюминиевая опора для крепления подложки и нанесения раствора, 3 – слой раствора, 4 – алюминиевая трубка.

Для создания эквивалентных условий испарения растворителя при получении пленок в магните, показанном на рис. 1б, а также в отсутствие магнитного поля применялась алюминиевая трубка с внутренним диаметром 23 мм и длиной 62 мм, что совпадает с параметрами внутренней полости трубчатого магнита. В таблице 1 приведены сведения о концентрациях полимеров в поливочных растворах и материале подложек.

Таблица 1. Концентрации полимеров в поливочных растворах и материал подложки.

Полимер	Растворитель	Концентрация полимера, %	Материал подложки
ГПЦ	вода – этанол (0–80% этанола)	13	Двуосноориентированная полипропиленовая пленка
	этанол (95%)	15	
ЭЦ	изопропанол – толуол (0–100% толуола)	12	Пищевая алюминиевая фольга

Пленки, полученные из этих растворов, соответствовали заданной геометрии, имели гладкую поверхность, среднюю толщину 35–120 мкм. Включения воздуха отсутствовали.

Структуру пленок изучали с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX 51.

Набухание пленок ГПЦ изучали в парах воды, а ЭЦ – в парах толуола в замкнутом пространстве над чистыми растворителями при температуре $295 \pm 0,5$ К. Установка состояла из разъемного стеклянного цилиндрического сосуда с внутренним диаметром 47,5 мм и длиной 570 мм, к головке которого подвешиваются спиральные весы Мак-Бена. В работе была использована предварительно прокалиброванная металлическая спираль с чувствительностью $\gamma = 0,25\text{--}0,26$ мм/мг. На нижний конец спирали подвешивали образец полимерной пленки прямоугольной формы шириной 14–17 мм и длиной 42–62 мм. Масса пленок варьировалась от 0,05 до 0,13 г. За растяжением спирали следили с помощью катетометра КМ-8, позволяющего фиксировать удлинение спирали с точностью до 0,005 мм. Наблюдения проводили в течение 6 часов или до обрыва пленки. По полученным данным строили кинетические кривые набухания пленок в координатах $\alpha = f(t)$, где t – время, α – степень набухания, которую рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0} \quad (1)$$

где m и m_0 – текущая и исходная масса пленки соответственно.

Результаты и их обсуждение

Рис. 2. Кинетические кривые набухания в парах воды пленок ГПЦ, полученных из смеси вода/этанол 50/50% (а), и пленок ЭЦ в толуоле: полученных из толуола (б), при $H = 0$ (1), 3,6 (2) и 3,71 кЭ (3). $T = 295 \pm 0,5$ К.

На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые сорбции паров воды пленками ГПЦ и паров толуола пленками ЭЦ. Из представленных кривых сорбции видно, что магнитное поле оказывает влияние на скорость набухания пленок ГПЦ и ЭЦ. На основании полученных данных был проведен расчет коэффициентов диффузии растворителей в пленки ГПЦ и ЭЦ по уравнению [9]:

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

где $G = dM/dt$ – скорость изменения массы образца, M_{∞} – равновесное количество сорбированного пленкой растворителя; D – коэффициент диффузии; l – толщина пленки; t – время. Это уравнение позволяет определить коэффициент диффузии при отсутствии значения M_{∞} . Применение данного уравнения становится особенно актуальным, когда для достижения равновесной степени набухания требуется очень много времени, либо когда во время эксперимента пленка может значительно деформироваться и обрываться, что часто наблюдалось во время измерений.

На рис. 3 представлены типичные зависимости $\ln G$ от t для пленок ГПЦ и ЭЦ, полученных в магнитном поле и в его отсутствие. По наклону начальных прямолинейных участков этих зависимостей определялись коэффициенты диффузии растворителей в пленки. Зависимости коэффициентов диффузии воды в пленки ГПЦ и толуола в пленки ЭЦ от состава растворителя для пленок, полученных в магнитном поле и в его отсутствие, представлены на рис. 4.

Порядок величин коэффициентов диффузии достаточно хорошо согласуется с литературными данными [10, 11]. Объяснить наблюда-

емую зависимость коэффициентов диффузии от состава растворителя возможно, если допустить, что макромолекулы эфиров целлюлозы ориентируются под действием не только магнитного поля, но и материала подложки. Ориентирующее действие магнитного поля на жесткоцепные макромолекулы описано в ряде работ [1, 12, 13]. Эфиры целлюлозы являются полимерами с полужесткими цепями [14]. Для растворов эфиров целлюлозы также обнаружено влияние магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства [2–4, 7]. Под действием магнитного поля холестерический жидкий кристалл может переходить в нематический [12, 13]. Также следует отметить, что опыты проводятся с магнитным полем с напряженностью 3,6–3,7 кЭ, а критическая напряженность магнитного поля, необходимая для перехода холестерического жидкого кристалла в вынужденный нематический составляет для растворов эфиров целлюлозы и поли- γ -L-бензилглутамата 2–2,5 кЭ [2]. Также было показано, что как в водных, так и в этанольных растворах ГПЦ образует жидкокристаллические фазы [7, 15]. Таким образом, магнитное поле может приводить к формированию неравновесных жидкокристаллических структур в твердых пленках ГПЦ и ЭЦ. Наличие областей, проявляющих оптическую анизотропию, подтверждается поляризационно-микроскопическими исследованиями (рис. 5).

Рис. 3. Кинетические кривые (в координатах $\ln G$ - t) для расчета коэффициентов диффузии воды в пленки ГПЦ (а) и толуола в пленки ЭЦ, полученных при $H = 0$ (1), 3,6 (2) и 3,71 кЭ (3). Пленки ГПЦ толщиной 55 (1), 61 (2) и 59 мкм (3) получены из раствора с соотношением вода/этанол 50/50%. Пленки ЭЦ толщиной 90 (1), 52 (2) и 96 мкм (3) получены из раствора в толуоле.

Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии воды в пленки ГПЦ, отлитых из водно-этанольных растворов (а), и толуола в пленки ЭЦ, отлитых из толуольно-изопропанольных растворов (б), при $H = 0$ (1), 3,6 (2) и 3,71 кЭ (3).

Рис. 5. Микрофотографии пленок ГПЦ, отлитых из смеси вода/этанол 80/20 при напряженности магнитного поля $H = 3,6$ (а) и 3,71 кЭ (б). Поляриды скрещены. Пленка ГПЦ, отлитая из смеси вода/этанол 80/20% при $H = 0$, изотропная.

Ориентирующее действие поверхности на жидкие кристаллы описано в работах [16]. Таким образом, ориентирующее действие магнитного поля может усиливаться ориентирующим действием подложки. Если же направление магнитного поля изменить на 90° , ориентирующее действие магнитного поля может конкурировать с ориентирующим действием подложки.

Рассмотрим зависимость коэффициента диффузии воды в пленки ГПЦ от состава растворителя в отсутствие магнитного поля

(кривая 1 на рис. 4а). При всех составах растворителя в пленках образуется анизотропная фаза, распределенная в изотропной матрице: в поляризованном свете видны светлые области на темном фоне. Однако при соотношении вода/этанол 80/20 в пленке не обнаруживаются двулучепреломляющие области, что свидетельствует об аморфности полученной пленки. Это проявляется максимумом на концентрационной зависимости коэффициента диффузии.

Под действием продольного магнитного поля (кривая 2 на рис. 4а) практически все точки кривой смещаются в область больших значений коэффициента диффузии. Во всех случаях в пленках образуется анизотропная фаза. Увеличение коэффициента диффузии может быть связано с формированием значительного количества вынужденной нематической фазы, что приводит к разрыхлению структуры материала из-за переполнения аморфной матрицы ГПЦ. Например, увеличение коэффициента диффузии пластификаторов в пленках ПВХ при увеличении содержания мела наблюдалось в работе [17].

Под действием поперечного магнитного поля (кривая 3 на рис. 4а) часть точек лежит ниже кривой 1, а часть выше. Следует отметить, что при соотношении вода/этанол 50/50% на кривой 3 наблюдается экстремум, причем пленка получается изотропной. Во всех остальных случаях в пленках формируется анизотропная фаза. Вероятно, в данном случае ориентирующее действие магнитного поля и подложки не сонаправлены, что приводит к меньшему количеству анизотропной фазы и, как следствие, к уплотнению структуры пленки. Это проявляется при соотношении вода/этанол 60/40 и 80/20%. Однако если в пленке изотропной фазы формируется очень мало или же она вообще отсутствует, это может приводить к увеличению коэффициента диффузии, что наблюдается для соотношения вода/этанол 30/70 и 50/50%. Растворитель всегда сначала проникает в аморфную часть полимера [18].

Рассмотрим зависимость коэффициентов диффузии толуола в пленки ЭЦ от состава растворителя в отсутствие магнитного поля. На кривой 1 (рис. 4б) имеется максимум при соотношении толуол/изопропанол 30/70%, что очень близко к составу азеотропной смеси [19]. Вероятно, повышенная летучесть смешанного растворителя обусловила формирование достаточно рыхлой структуры пленки. Левее и правее этой точки наблюдается монотонное уменьшение коэффициента диффузии, а, следовательно, и уплотнение структуры полученных пленок, что может быть объяснено уменьшением летучести растворителя и, как следствие, уплотнением структуры пленок. Увеличение коэффициента диффузии при концентрации толуола более 70% может быть связано с большими размерами молекул толуола по сравнению с молекулами изопропанола, что может приводить к уменьшению плотности упаковки молекул ЭЦ в твердом состоянии и к разупорядочению. Здесь следует отметить, что пленка, полученная из раствора с концентрацией толуола 90%, является изотропной, в то время как все остальные пленки, полученные в отсутствие магнитного поля, имели двулучепреломляющие области, распределенные в аморфной матрице.

При наложении продольного магнитного поля (кривая 2 на рис. 4б) коэффициент диффузии возрастает при концентрации толуола в смешанном растворителе 40% и более, что связано с ростом доли анизотропной фазы в аморфной матрице ЭЦ и разрыхлением структуры пленок. При наложении поперечного магнитного поля (кривая 3 на рис. 4б), как и в случае с ГПЦ, вероятно, ориентирующее действие магнитного поля и подложки не совпадают, что приводит к меньшей доле анизотропной фазы в пленках. В результате коэффициент диффузии оказывается меньше из-за формирования более плотной структуры. Несонаправленность действия магнитного поля и подложки может привести к формированию аморфной структуры, что наблюдается для пленки, полученной при соотношении толуол/изопропанол 30/70%. Смена положения зависимостей коэффициента диффузии для пленок, полученных в магнитных полях при концентрации толуола менее 30%, может быть обусловлена меньшим количеством адсорбированного на макромолекулах ЭЦ толуола ввиду обогащения им паров растворителя. В результате это может приводить к изменению конформации макромолекул, изменению анизотропии магнитной восприимчивости и направления их ориентации относительно силовых линий магнитного поля.

Обращает на себя внимание значительное увеличение коэффициента диффузии у пленок ЭЦ, полученных из чистого толуола. Такой отклик на воздействие магнитного поля может быть обусловлен особым распределением электронной плотности макромолекул ЭЦ из-за возможности образования π [20].

Литература

1. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 240 с.
2. Вшивков С.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. Термодинамика полимерных систем. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2011. 480 с.
3. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. Phase diagrams and rheological properties of cellulose ether solutions in magnetic field // Eur. Polym. J. 2014. Vol. 59. P. 326–332.
4. Вшивков С.А., Солиман Т.С. Фазовые переходы, структура и реологические свойства систем гидроксипропилцеллюлоза-этиленгликоль и этилцеллюлоза-диметилформамид в магнитном поле и в его отсутствие // Высокомолек. соед. Сер. А. 2016. Т. 58, № 4. С. 319–325.
5. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Глиевская Г.Е., Овсянкина В.А. Влияние постоянного магнитного поля на структуру и свойства композитов на основе несовместимых полимеров // Высокомолек. соед. Сер. А. 2005. Т. 47, № 12. С. 2130–2139.
6. Вшивков С.А., Жернов И.В., Надольский А.Л., Мизёв А.С. Влияние магнитного поля на фазовые переходы растворов и расплавов гибкоцепных полимеров // Высокомолек. соед. Сер. А. 2017. Т. 59, № 4. С. 299–306.
7. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галас А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К. Фазовые переходы жидкокристаллических растворов гидроксипропилцеллюлозы в магнитном поле // Высокомолек. соед. Сер. А. 2006. Т. 48, № 10. С. 1870–1875.
8. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. М.: Химия, 1974. 460 с.
9. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
10. Суворова А.И., Тюкова И.С., Борисова Т.С., Плетнева Л.В. Сорбция паров воды интерполиэлектrolитными комплексами хитозана и карбоксиметилцеллюлозы, полученными из растворов // Высокомолек. соед. Сер. А. 2005. Т. 47, № 12. С. 2111–2117.
11. Арцис М.И., Чалых А.Е., Халтуринских Н.А., Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Диффузия органических растворителей в этилцеллюлозе // Высокомолек. соед. Сер. А. 1973. Т. 15, № 1. С. 63–72.
12. Meur R.B. Distortion of a cholesteric structure by a magnetic field // Appl. Phys. Lett. 1968. Vol. 14, № 3. P. 208–212.
13. de Gennes P.G. Calcul de la distorsion d'une structure cholesterique par un champ magnetique // Solid State Comm. 1968. Vol. 6, № 3. P. 163–165.
14. Куличихин В.Г., Голова Л.К. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и её производных // Химия древесины. 1985. №3. С. 9–27.
15. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Жидкокристаллические фазовые переходы и реологические свойства эфиров целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 10. С. 1739–1744.
16. Шибаев В.П. Жидкокристаллические полимерные системы – от прошлого к настоящему // Высокомолек. соед. Сер. А. 2014. Т. 56, № 6. С. 593–630.
17. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Беркутова Б.А., Прусский М.И. Влияние мела на свойства поливинилхлоридных пленок, содержащих различные пластификаторы // Пластические массы. 2011. № 6. С. 49–53.
18. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. Изд. 4-е. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
19. Справочник химика. / [Гл. ред. Б.П. Никольский]. Л.: Химия, 1965. Т. 3. 1005 с.
20. Химическая энциклопедия. / [Гл. ред. Н.С. Зефирова]. М.: Большая Российская энцикл., 1995. Т. 4. 639 с.