

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.777:536.6

### ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

© 2020 г. О. В. Алексеева<sup>1</sup>, А. В. Носков<sup>1</sup>, \*, С. С. Гусейнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: avn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.10.2018 г.

После доработки 18.09.2019 г.

Принята к публикации 25.09.2019 г.

Получены органо-неорганические пленочные материалы на основе полистирола. Пленки охарактеризованы методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Термическое поведение исследовано с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что с ростом концентрации модифицирующей добавки температура стеклования композита увеличивается.

**Ключевые слова:** композиты, полистирол, дифференциальная сканирующая калориметрия, температура стеклования

**DOI:** 10.31857/S0044185620030043

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и совершенствованию методов модификации полимеров неорганическими частицами и исследованиям свойств полученных композиционных материалов [1–5].

В качестве модификатора часто используются глинистые минералы (алюмосиликаты), такие как монтмориллонит (ММТ) и бентонит (70% ММТ). Кристаллохимическая структура алюмосиликатов представляет собой пакет двумерных слоев толщиной около 1 нм, латеральный размер которых может достигать нескольких десятков нм. Физико-химические свойства слоистых алюмосиликатов обусловлены высокой удельной поверхностью, наличием в их структуре обменных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ),  $\text{OH}^-$  групп и адсорбированных молекул воды.

Анализ литературных данных показывает, что композиты, содержащие такие наполнители, обладают улучшенными прочностными, электрическими, оптическими свойствами, повышенной термоустойчивостью и биологической активностью. В частности, согласно [6], введение глины (7 мас. %) в полиэтилен позволяет в 2 раза повысить прочность полимерного материала.

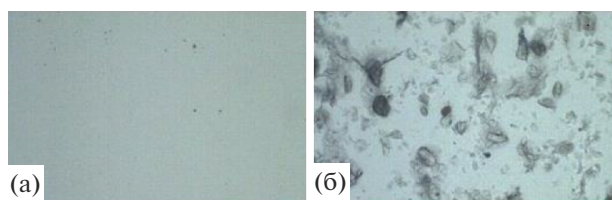
В ряду высокомолекулярных соединений, используемых в качестве матриц при получении органо-неорганических композитов, можно выделить полистирол (ПС), который обладает хорошими пленкообразующими свойствами, высо-

ким удельным электросопротивлением, устойчив к воздействию окружающей среды, хорошо поддается механообработке. Эти достоинства полистирола вызывают значительный интерес к нему со стороны исследователей [7–10]. Однако условия эксплуатации во многих областях (строительная индустрия, электротехника, пищевая промышленность) предъявляют определенные требования к стабильности ПС и композитов на его основе при повышенных температурах. Поэтому исследование закономерностей термического поведения полимерного материала является одной из актуальных задач физической химии высокомолекулярных соединений.

Необходимо также отметить, что полистирол относится к неполярным полимерам, что позволяет использовать его в качестве удобного модельного объекта при изучении изменений термических параметров полимерной системы в результате модифицирования неорганическими частицами.

Важнейший параметр термического поведения полимера – температура стеклования ( $T_g$ ), которая ассоциируется с релаксационным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое<sup>1</sup>. Температура стеклования определяется всеми параметрами, которые влияют на кинетическую гибкость макромолекул и форми-

<sup>1</sup> В ряде публикаций, например, в книге [Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1992. 432 с.] аналогичный параметр называется температурой размягчения.



**Рис. 1.** Морфология поверхности пленки: (а) немодифицированный ПС; (б) композит ПС/бентонит (3 мас. %).

рование флуктуационной сетки, такими как химический состав и строение полимерной цепи. Величина  $T_g$  также может зависеть от толщины образца [11, 12].

В настоящей работе получены образцы композиционных пленок полистирол/бентонит с концентрацией наполнителя в интервале от 0.1 до 5 мас. % и изучено влияние состава композита на параметры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался полистирол (Aldrich, Germany) со среднечисловой молекулярной массой  $M_n = 1.4 \times 10^5$  и полидисперсностью  $M_w/M_n = 1.64$ . Бентонит (Sigma-Aldrich, US) был выбран в качестве модифицирующего агента.

Композиционные пленки ПС/бентонит были получены методом механического диспергирования частиц глины в матрице полистирола. Для этого готовили растворы ПС в *o*-ксилоле (17 мас. % полимера), содержащие бентонит в необходимых пропорциях. Далее полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Для формирования пленок приготовленные растворы поливали на тефлоновую подложку и высушивали под вакуумом при комнатной температуре до постоянной массы. Толщина полученных пленок составляла 40–50 мкм.

Поверхностная морфология пленок исходного полистирола и композитов была исследована с использованием оптического микроскопа DMBA 310 (Motic, Spain).

Рентгеноструктурный анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154$  нм, монохроматизированное Zr-фильтром), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях, в диапазоне углов  $2\theta = 3$ –40 град по схеме Дебая–Шеррера [13].

Исследования релаксационных переходов в исходном полистироле и бентонитсодержащих композитах проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1

(Netzsch, Germany). Перед измерениями пленки были высушены в вакууме при 40°C в течение 4 ч. Образцы диаметром 5 мм помещали в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Масса пленок составляла 3–4 мг. ДСК измерения проводили в токе аргона (40 мл/мин) в две стадии. Первый этап: нагрев от комнатной температуры до 130°C и охлаждение до 10°C со скоростью 10 град/мин с целью удаления летучих веществ из полимера. Второй этап: нагрев до 20°C; изотермический режим при 20°C в течение 5 мин; нагрев до 130°C со скоростью 10 град/мин. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Значения характеристических температур получены на основе данных второго нагрева. Измерения проводили относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева. Для каждого образца было проведено три параллельных ДСК измерения. Калибровка калориметра была выполнена в соответствии с работой [14] измерением температур и тепловых эффектов фазовых переходов для 11 стандартных веществ в интервале от –86 до +476°C.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные пленки исходного полистирола и композитов были охарактеризованы с использованием оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Как видно из рис. 1а, поверхность немодифицированного полимера однородная, без видимых особенностей. В то же время на снимках поверхности композита наблюдаются частицы наполнителя различной формы и размеров (рис. 1б).

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные для пленок исходного ПС и композита ПС/бентонит, содержащего 3 мас. % наполнителя. На рентгенограмме немодифицированного полимера наблюдаются два аморфных гало (кривая 1). При переходе к композиту появляется рефлекс (001), соответствующий наличию кристаллической фазы с межплоскостным расстоянием 1.49 нм (кривая 2). Необходимо отметить, что это значение превышает аналогичную величину (1.26 нм), которая была нами получена ранее для бентонита [15]. Это увеличение обусловлено интеркаляцией молекул полистирола в межплоскостное пространство глины.

Термическое поведение исследованных полимерных материалов было проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 3 приведены кривые ДСК для немодифицированного полимера и композитов ПС/бентонит, полученные при втором нагреве. Видно, что для всех изученных пленочных материалов с повышением температуры наблюдается переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое,

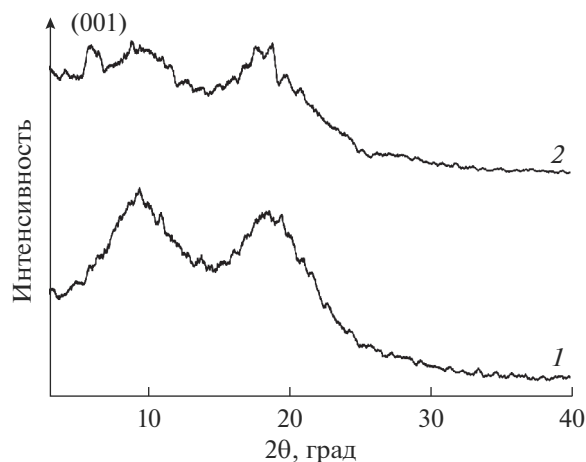


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов: 1 – немодифицированный ПС; 2 – композит ПС/бентонит (3 мас. %).

проявляющийся в виде излома на термограмме. Такого рода зависимости связаны с изменением теплоемкости материала при релаксационном переходе.

Для характеристики наблюдаемых релаксационных переходов были выбраны следующие параметры:

$T_1$  – экстраполированная температура начала перехода;

$T_2$  – экстраполированная температура конца перехода;

$\bar{T}$  – средняя температура перехода;

$T_g$  – температура перегиба кривой ДСК, принятая за температуру стеклования.

В табл. 1 приведены значения характеристических температур релаксационного перехода для полистирольной пленки и бентонитсодержащих композитов, полученные при обработке термограмм. Как видно, концентрация глины в пленке влияет на перечисленные параметры. Для немодифицированного полистирола температура стеклования составляет 70.9°C, тогда как в композитах наблюдаются более высокие значения  $T_g$  (табл. 1): введение бентонита (5 мас. %) в полистирол приводит к увеличению температуры стеклования почти на 15°C. Выявленный эффект связан со снижением подвижности сегментов полимерных цепей в результате их взаимодействия с глиной. Это уменьшение подвижности сегментов, по-видимому, носит локальный характер и имеет место вблизи частиц глины.

На рис. 4 представлены экспериментальные данные, описывающие зависимость температуры стеклования композита от его состава. Как видно, разница в значениях  $T_g$  между композитом и исходным полимером ( $T_g(\text{комп}) - T_g(\text{ПС})$ ) монотон-

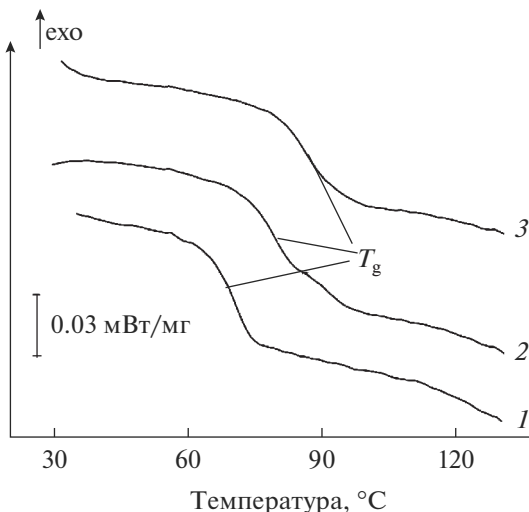


Рис. 3. Кривые ДСК пленочных композитов полистирол/бентонит с различной концентрацией наполнителя, мас. %: 0 (1); 1 (2); 5 (3).

но возрастает с увеличением концентрации наполнителя. Анализ показал, что эта зависимость хорошо описывается уравнением вида:

$$y = \frac{x}{a + bx} \tag{1}$$

При значениях параметров  $a = 0.055 \pm 0.010$  и  $b = 0.053 \pm 0.004$  коэффициент детерминации ( $R^2$ ) равен 0.981. Необходимо отметить, что подобное аналитическое выражение было получено в работе [16] при исследованиях процессов стеклования композитов полистирол/кремнезем в интервале концентраций наполнителя до 30 мас. %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение бентонита в полистирол приводит к увеличению температуры стеклования композита по сравнению с немодифицированным полимером. Эти особенности термиче-

Таблица 1. Параметры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое для композитов ПС/бентонит с различной концентрацией наполнителя

Концентрация бентонита, мас. %	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\bar{T}, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$
0.0	64.9	69.8	70.9	74.6
0.1	68.3	77.3	73.9	87.0
0.5	71.1	76.1	77.7	81.0
1.0	72.5	79.9	79.1	87.5
3.0	79.5	84.4	84.8	89.2
5.0	80.2	87.0	85.7	93.5

\* – приведенные значения получены усреднением данных трех параллельных опытов.

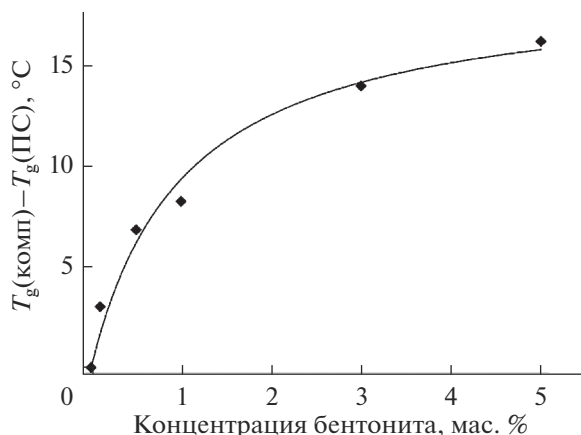


Рис. 4. Влияние концентрации наполнителя на температуру стеклования композита ПС/бентонит:  $\blacklozenge$  — экспериментальные данные; — — фитирующая кривая.

ского поведения необходимо учитывать при разработке и совершенствовании технологий получения полимерных материалов с регулируемыми свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-43-370015-а).

ДСК исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tjong S.C.* // *Mat. Sci. Eng. R.* 2006. V. 53. № 3–4. P. 73.
2. *Бадамишина Э.Р., Гафурова М.П.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2008. Т. 50. № 8. С. 1572. (*Polym. Sci. B.* 2008. V. 50. № 7–8. P. 215–225).
3. *Алексеева О.В., Баранников В.П., Багровская Н.А., Носков А.В.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2013. Т. 49. № 2. С. 211. (*Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2013. V. 49. № 2. P. 205–208).
4. *Hwu J.M., Jiang G.J., Gao Z.M. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. № 8. P. 1702.
5. *Алексеева О.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В. и др.* // *Докл. АН.* 2008. Т. 422. № 6. С. 771. (*Dokl. Phys. Chem.* 2008. V. 422. № 2. P. 275–278).
6. *Arunvisut S., Phummanee S., Somwangthanaroj A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 106. № 4. P. 2210.
7. *Lazar S.T., Howell B.A., Daniel Y.G., Li K.J.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 127. № 1. P. 969.
8. *Ahmed L., Zhang B., Shen R. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 132. № 3. P. 1853.
9. *Alekseeva O.V., Barannikov V.P., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V.* // *J. Therm. Anal. Calor.* 2012. V. 109. № 2. P. 1033.
10. *Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Kuzmin S.M., Noskov A.V.* // *J. Balk. Tribol. Assoc.* 2010. V. 16. № 4. P. 558.
11. *Erber M., Georgi U., Müller J. et al.* // *Eur. Polym. J.* 2010. V. 46. № 12. P. 2240.
12. *Bernazzani P., Sanchez R.F., Woodward M., Williams S.* // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. № 21. P. 7947.
13. *Guinier A.* *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies.* New York. Dover Publications. 2001. 352 p.
14. *Sabbah J.R., Xu-wu A., Chichos J.S. et al.* // *Thermochim Acta.* 1999. V. 331. № 2. P. 93.
15. *Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al.* // *Cellulose.* 2017. V. 24. № 4. P. 1825.
16. *Bera O., Pilic B., Pavlicevic J. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 51. № 1–2. P. 1.