

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.777:536.6

ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИСТИРОЛ/БЕНТОНИТ/МАГНЕТИТ: СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2022 г. О. В. Алексеева¹, А. В. Носков¹*, С. С. Гусейнов¹, А. В. Агафонов¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

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

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Методом механического диспергирования получены композиционные пленочные материалы полистирол/бентонит/магнетит. Пленки охарактеризованы с помощью оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Термическое поведение исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 40–140°C. Выявлена немонотонная зависимость температуры стеклования композита от концентрации модифицирующей добавки. Предложено объяснение полученных экспериментальных результатов с использованием модели конфигурационной энтропии.

Ключевые слова: композиты, полистирол, бентонит/магнетит, дифференциальная сканирующая калориметрия, температура стеклования

DOI: 10.31857/S0044185622040052

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важнейшей задачей физической химии и материаловедения является совершенствование методов получения и исследование свойств многофункциональных материалов на основе полимеров. Эффективный способ решения этой проблемы — это модификация полимерной матрицы путем введения неорганических микро- и наночастиц различной природы [1–4].

Особый интерес для исследований представляют оксиды металлов, такие как магнетит Fe₃O₄, характеризующийся развитой удельной поверхностью, высокими по сравнению с другими оксидами железа магнитными характеристиками. Полимеры, допированные этими частицами, существенно изменяют свои исходные характеристики, приобретая улучшенные физико-механические, электрические, тепловые свойства, и могут найти практическое применение в качестве сорбентов, датчиков, катализаторов, мембран и т.д.

Одним из методов получения композитов полимер/магнетит является введение оксидов железа в полимер путем диспергирования. Однако при этом велика вероятность агломерации частиц магнетита, что может привести к неравномерному распределению наполнителя в полимерной матрице. Для стабилизации магнитных частиц могут быть использованы глинистые минералы, такие как монтмориллонит и бентонит [5].

Текстурные и физико-химические свойства этих алюмосиликатов обусловлены высокой удельной поверхностью, наличием в их структуре обменных катионов, гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Следует отметить также их химическую стабильность, нетоксичность и низкую стоимость.

Важнейшее направление исследований глинистых материалов связано с перспективами их использования в качестве наполнителей полимерных матриц для получения композитов. При этом необходимо отметить, что значительный интерес у исследователей вызывают двухкомпонентные системы, такие как бентонит/магнетит [6].

Среди высокомолекулярных соединений, которые наиболее часто используются при синтезе композиционных материалов, можно выделить полистирол (ПС). Это нетоксичный, термопластичный, влагостойкий и морозостойкий полимер, широко применяющийся в различных областях промышленности, включая упаковку, бытовую электронику и материалы медицинского назначения. Однако для правильной эксплуатации изделий и материалов на основе ПС необходимо учитывать особенности его термического поведения. А именно, при температуре меньшей температуры стеклования (T_g) полимер находится в стеклообразном (кристаллическом) состоянии и ведет себя как пластик. В то же время, при $T > T_g$ полистирол переходит в высокоэластическое со-

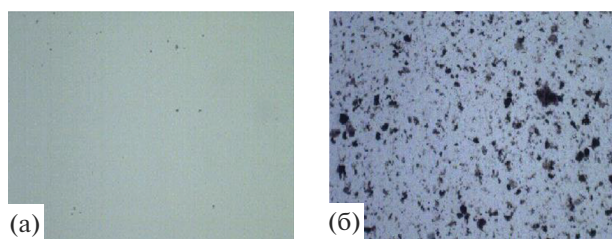


Рис. 1. Морфология поверхности пленки: (а) ПС; (б) композит ПС/бентонит/магнетит (3 мас. % наполнителя).

стояние и изделие легко изменяет форму при механическом воздействии. Поэтому для практического использования материалов на основе ПС необходимы сведения об их температуре стеклования, что свидетельствует об актуальности исследований влияния природы и концентрации наполнителя на термическое поведение композита.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные пленочные материалы были получены с использованием атактического полистирола ($M_n = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.64$, “Aldrich”, Germany) и бентонита (“Sigma-Aldrich”, USA), модифицированного магнетитом.

Для получения магнетизированной глины был приготовлен водный раствор, содержащий хлорид и сульфат железа при молярном соотношении Fe^{3+}/Fe^{2+} , равном 2 : 1, и бентонит был диспергирован в этом растворе с использованием ультразвуковой ванны. Для осаждения магнетита на поверхности и в порах глины к полученной смеси медленно добавляли раствор аммиака (25%) до достижения pH 11 при интенсивном перемешивании. Полученный бентонит/магнетит представлял собой пористый порошок темно-коричневого цвета.

Композиционные пленочные материалы ПС/бентонит/магнетит были получены методом механического диспергирования частиц магнетизированной глины в матрице полистирола. Для этого растворы ПС и ПС с добавками бентонит/магнетита в о-ксилоле готовили гравиметрически с последующим перемешиванием на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Затем полученные растворы (концентрация ПС в растворах – 17 мас. %) поливали на тефлоновую под-

ложку и высушивали под вакуумом при комнатной температуре. Содержание магнитной глины в полимерном композите варьировали от 0.1 до 5 мас. %.

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

Рентгеноструктурный анализ магнетизированной глины, а также пленочных материалов ПС и ПС/бентонит/магнетит был проведен и на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (излучение CuK_{α} , $\lambda = 0.154$ нм, монохроматизированное Zr-фильтром), модернизированным для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях, в диапазоне углов $2\theta = 3\text{--}40$ град. Ускоряющее напряжение – 40 кВ; сила тока – 40 мА; скорость сканирования – 1 град/мин.

Исследования термического поведения пленок исходного ПС и композитов ПС/бентонит/магнетит проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (“Netzsch”, Germany). Образцы пленок толщиной 40–50 мкм и диаметром 5 мм помещали в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Масса пленок составляла 3–4 мг.

ДСК измерения проводили в потоке аргона (40 мл/мин) по следующей схеме. Первый этап: нагрев от комнатной температуры до 140°C и охлаждение до 10°C со скоростью 10 град/мин. Второй этап: изотермический режим в течение 5 мин и нагрев до 140°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 и охлаждения. Для каждого образца было проведено три параллельных ДСК измерений. Калибровка калориметра была выполнена в соответствии с работой [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки поверхностной морфологии и кристаллической структуры пленок исходного ПС и композитов ПС/бентонит/магнетит были использованы методы оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Как видно из рис. 1а, поверхность немодифицированного полимера характеризуется однородной структурой. В то же время на снимках поверхности композита можно видеть отдельные агломераты частиц наполнителя различной формы и размеров (рис. 1б).

На рис. 2а, 2б представлены рентгеновские дифрактограммы магнетизированной глины, а также пленочных материалов ПС и ПС/бентонит/магнетит (3 мас. % наполнителя). Дифрактограмма

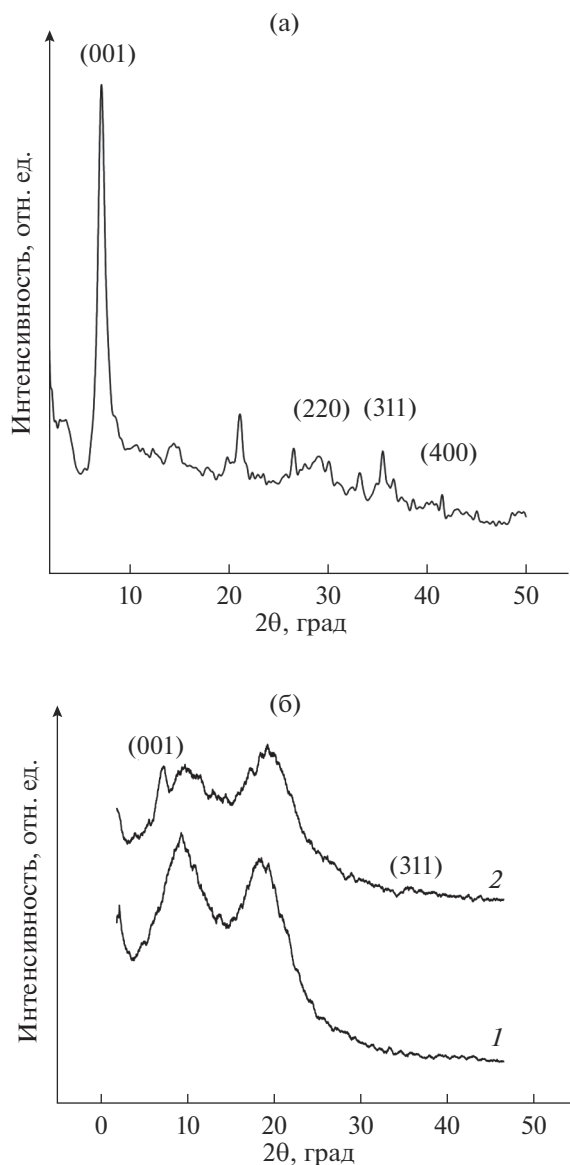


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов: (а) бентонит/магнетит; (б) ПС (1); ПС/бентонит/магнетит (2).

порошка бентонит/магнетит содержит ярко выраженные рефлексы при $2\theta = 7.8^\circ, 30.2^\circ, 35.6^\circ, 43.2^\circ$ (рис. 2а). Согласно международной базе рентгеновских и дифракционных данных (JCPDS), эти рефлексы соответствуют кристаллографической плоскости (001) бентонита и плоскостям (220), (311), (400) магнетита.

Кривые ДСК для пленок ПС, полученные при первом и втором нагреве, приведены на рис. 3. Как видно, в случае первого нагрева на термограмме в температурном интервале 65–90°C наблюдается эндотермический пик, по-видимому, связанный с удалением остатков о-ксилола из пленки. Этот пик отсутствует при проведении по-

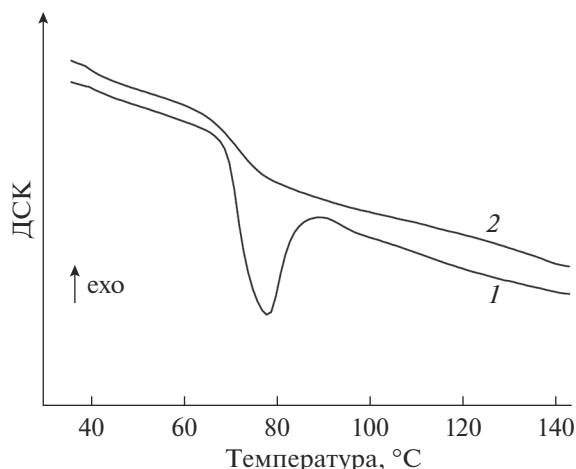


Рис. 3. ДСК кривые ПС пленок, полученные в первом (1) и втором (2) нагреве.

вторного нагрева (кривая 2), что свидетельствует о полном удалении растворителя из пленки при первом нагреве. Выявленное различие в термограммах для первого и второго нагрева имеет место для всех исследованных образцов независимо от их состава.

На рис. 4 представлены ДСК кривые для композитов ПС/бентонит/магнетит с различной концентрацией наполнителя, полученные при втором нагреве. Как видно, в этом случае для всех исследованных материалов наблюдается излом на термограмме, который может быть связан с релаксационным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое и сопровождается изменением теплоемкости материала при таком 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;

$\Delta T = T_2 - T_1$ – температурный интервал, в котором происходит релаксационный переход.

Значения характеристических температур, полученные для композитов ПС/бентонит/магнетит приведены в табл. 1.

Как видно, концентрация магнетизированной глины в пленке влияет на перечисленные параметры. Для немодифицированного полистирола температура стеклования составляет 70.4°C. При введении наполнителя в количестве 0.1 мас. % ве-

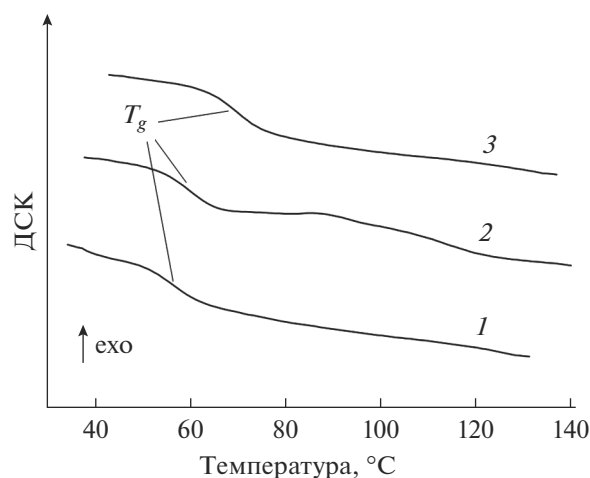


Рис. 4. Кривые ДСК пленочных композитов полистирол/бентонит/магнетит с различной концентрацией наполнителя, мас. %: 0.1 (1); 1 (2); 5 (3).

личина T_g снижается до 57.0°C , что свидетельствует о доминирующем эффекте пластификации полистирола при малых добавках магнетизированной глины. Однако при дальнейшем увеличении концентрации бентонит/магнетита в композите температура стеклования растет, что, по-видимому, связано со снижением подвижности сегментов полимерных цепей в результате их взаимодействия с наполнителем. Следует отметить, что выявленная немонотонная зависимость от состава композита сохраняется и для других характеристических температур релаксационного перехода (табл. 1).

Для объяснения полученных результатов может быть использована термодинамическая модель, развитая в [8, 9] на основе модели конфигурационной энтропии и теории Флори–Хаггинса. Предложенная модель предполагает, что изменение температуры стеклования композита (T_g^{comp}) по сравнению с температурой стеклования мат-

ричного полимера (T_g^{PS}) определяется изменением энтропии:

$$\ln \left[\frac{T_g^{comp}}{T_g^{PS}} \right] \sim S(\phi) - S(0), \quad (1)$$

где $S(\phi)$ – энтропия композита с объемной долей частиц наполнителя ϕ ; $S(0)$ – энтропия полимера в отсутствие наполнителя.

Как следует из уравнения (1), при введении наночастиц наполнителя в полимерную матрицу температура стеклования может либо увеличиваться, либо уменьшаться в зависимости от знака изменения полной энтропии системы, который, в свою очередь, зависит от вкладов составляющих полной энтропии. В частности, снижение величины T_g может иметь место, когда вклад энтропии специфического взаимодействия полимер-наночастица мал по сравнению с вкладами энтропии смешения и энтропии наночастиц в условиях пространственных ограничений.

Развитая в [8, 9] модель предсказывает, что это условие наиболее вероятно может выполняться при низких концентрациях наночастиц и перестает выполняться при увеличении объемной доли наполнителя. Это означает, что теоретическая зависимость температуры стеклования композита от его состава имеет минимум. Как видно из экспериментальных результатов, представленных на рис. 5, этот минимум, предсказанный моделью, наблюдается для композитов ПС/бентонит/магнетит, исследованных в настоящей работе.

Также ранее мы обнаружили аналогичные немонотонные зависимости температуры стеклования от концентрации наполнителя для композиционных пленок полистирол/фуллерен, полиметилметакрилат/фуллерен и полистирол/диоксид кремния с минимумами при 0.01, 0.5 и 1 мас. %, соответственно [2, 10, 11].

Таким образом, проведенные исследования показали, что температура стеклования композита полистирол/бентонит/магнетит зависит от

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

Концентрация наполнителя, мас. %	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\bar{T}, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
0.0	66.0	72.0	70.4	77.7	11.7
0.1	51.3	56.7	57.0	61.8	10.5
1.0	55.4	59.9	60.3	63.9	12.5
5.0	64.3	70.3	69.8	76.0	12.7

* Приведенные значения получены усреднением данных трех параллельных опытов.

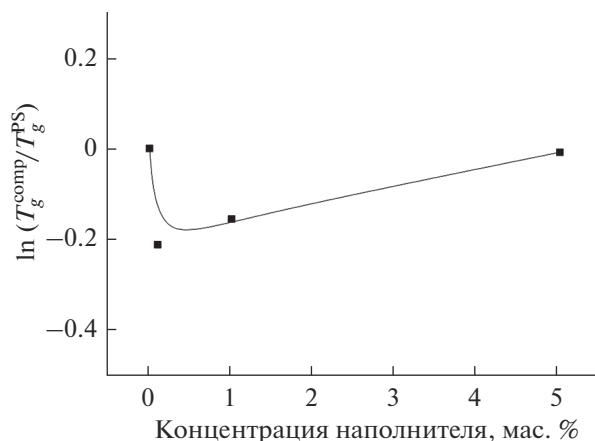


Рис. 5. Влияние концентрации наполнителя на температуру стеклования композита ПС/бентонит/магнетит.

концентрации наполнителя. Полученные данные необходимо учитывать при эксплуатации изделий на основе соответствующих материалов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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).
2. Алексеева О.В., Баранников В.П., Багровская Н.А., Носков А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 211.
3. Hwu J.M., Jiang G.J., Gao Z.M. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 8. P. 1702.
4. Yang F., Nelson G.L. // Polym. Advan. Technol. 2006. V. 17. № 4. P. 320.
5. Yuan P., Fan M., Yang D. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. Is. 2–3. P. 821.
6. Abdullah N.H., Shameli K., Abdullah E.C., Abdullah L.C. // Compos. Part B-Eng. 2019. V. 162. P. 538.
7. Sabbah J.R., Xu-wu A., Chichos J.S. et al. // Thermochim Acta. 1999. V. 331. № 2. P. 93.
8. Lee K.J., Lee D.K., Kim Y.W. et al. // J. Polymer Sci. Pol. Phys. 2007. V. 45. P. 2232.
9. Ролдугин В.И., Серенко О.А., Гетманова Е. В. и др. // Докл. АН. 2013. Т. 449. № 5. С. 552.
10. Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseynov S.S. // Phil. Mag. Lett. 2018. V. 98. № 8. P. 330.
11. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С. Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 253.