

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.777:536.6

ДСК ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/БЕНТОНИТ

© 2023 г. А. В. Носков¹ *, О. В. Алексеева¹, С. С. Гусейнов¹

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

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

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 10.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Методом механического диспергирования проведена модификация этилцеллюлозы частицами бентонитовой глины. Полученные композиционные пленочные материалы этилцеллюлоза/бентонит охарактеризованы методами оптической микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано термическое поведение полученных пленок и порошка исходного полимера. Установлено, что введение бентонита приводит к снижению характеристических температур стеклования и плавления полимерного материала.

Ключевые слова: композиты, этилцеллюлоза, бентонит, дифференциальная сканирующая калориметрия, температура стеклования, плавление

DOI: 10.31857/S0044185623700286, EDN: SZURNK

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшая задача современного полимерного материаловедения – разработка и совершенствование методов синтеза новых многофункциональных материалов и исследование их физико-химических свойств с целью практического использования в различных областях. Эффективным способом получения таких материалов является модификация полимерной матрицы путем введения наполнителей. Подобные композиты могут обладать улучшенными механическими, электрическими, антимикробными свойствами и найти применение во многих отраслях промышленности в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов и мембран, а также в биохимии и медицине [1–4]. В литературе имеются многочисленные публикации, посвященные различным типам наполнителей и различным методам модификации полимеров [5–12].

В настоящее время наблюдается значительный интерес исследователей к композиционным материалам, содержащим в качестве наполнителей слоистые алюмосиликаты, такие как монтмориллонитовые (ММТ) и бентонитовые (не менее 70% ММТ) породы глин [13–16]. Эти смектиты характеризуются пластинчатой структурой, обеспечивающей высокую удельную площадь поверхности, и способностью замещать обменные катионы (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) на катионы других металлов и органические ионы [17, 18], что обуславливает их высокую адсорбционную активность по отношению к различным соединениям.

Одним из природных полимеров, широко используемых для получения композитов, является этилцеллюлоза (ЭЦ) – линейный полисахарид из семейства полусинтетических производных целлюлозы. Это недорогой, инертный, нерастворимый в воде, гидрофобный полимер, который характеризуется высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью, что открывает широкие перспективы для его применения в пищевых, косметических, биомедицинских и фармацевтических технологиях [19–21]. Однако во многих областях для эффективного использования этилцеллюлозы необходимо учитывать особенности переработки и эксплуатации при повышенных температурах. Поэтому исследование закономерностей термического поведения этого полимера и материалов на его основе является актуальной задачей, решение которой имеет большое прикладное значение.

Широко распространенным методом физико-химического анализа, который используется для исследования свойств полимеров и полимерных композитов, является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Этот метод позволяет установить характеристические температуры фазовых и релаксационных переходов (таких как стеклование, плавление, кристаллизация) в исследуемых системах, а также их зависимости от природы материала и факторов внешнего воздействия. Данная информация необходима для расчетов режимов эксплуатации изделий из соответствующих материалов и особенно важна для целлюлозных соединений, которые характеризуются жесткими межцепочечными водородными связями.

ми и, как следствие, высокой температурой стеклования и хрупкостью получаемых пленок, что ограничивает возможности их практического применения.

В настоящей работе были получены и охарактеризованы образцы композиционных пленок этилцеллюлоза/бентонит (ЭЦ/бент) с концентрацией глинистого минерала в интервале 0–7 мас. %. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было изучено термическое поведение полученных материалов в температурном диапазоне от 25 до 210°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований были выбраны порошок этилцеллюлозы и композиционные пленки этилцеллюлоза/бентонит с различной концентрацией наполнителя. Были использованы: этилцеллюлоза (Hercules, США) $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OC_2H_5)_x]_n$ с концентрацией этильных групп 48%, степенью замещения 2.8 и динамической вязкостью 7 сП; бентонит (Sigma-Aldrich, США); толуол (ХЧ, Acros Organics, Бельгия).

Композиты этилцеллюлоза/бентонит были получены методом механического диспергирования частиц глины в матрице полимера. Для этого готовили растворы ЭЦ в толуоле (5 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 стеклянную подложку и высушивали под вакуумом при комнатной температуре. По этой процедуре были получены композиционные пленки этилцеллюлоза/бентонит с концентрацией наполнителя 0–7 мас. % и толщиной 40–50 мкм.

Морфология поверхности пленок была изучена с помощью оптической микроскопии (цифровой микроскоп DMBA 310 (Motic, Spain)). Для оценки кристаллической структуры синтезированных материалов был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН–УМ1 (Россия): излучение $CuK\alpha$; $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Исследования термического поведения пленок исходной этилцеллюлозы и бентонитсодержащих композитов 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) по следующей схеме. Первый этап: нагрев от комнатной температуры до 160°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 ре-

жим при 20°C в течение 5 мин; нагрев до 210°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 пять параллельных ДСК измерений. Калибровка калориметра была выполнена в соответствии с работой [22] измерением температур и тепловых эффектов фазовых переходов для 11 стандартных веществ в интервале от –86 до +476°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология поверхности пленок исходной ЭЦ и композита ЭЦ/бентонит была исследована методом оптической микроскопии. Как видно из рис. 1а, немодифицированный полимер имеет однородную поверхность, без каких-либо характерных изъянов. В пленке композита наблюдаются частицы наполнителя разного размера и формы, распределенные достаточно равномерно (рис. 1б).

Для исследования кристаллической структуры исследуемых материалов использовался метод дифракции рентгеновских лучей. Как видно из рис. 2, на дифрактограммах исходной ЭЦ пленки и композитов ЭЦ/бентонит наблюдаются широкие гало с максимумами около $2\theta = 10^\circ$ и 20° , что указывает на аморфную природу этих материалов. Согласно [23], по положению первого (наиболее интенсивного) максимума может быть рассчитано межцепное расстояние (R) в полимерном материале:

$$R = \frac{5\lambda}{8 \sin \theta_0}. \quad (1)$$

Данные, полученные с использованием формулы (1), приведены в табл. 1. Отметим, что значение R , найденное для немодифицированной ЭЦ (1.123 нм), хорошо согласуется с полученным в [24] (1.130 нм). Как видно из табл. 1, для исходного полимера межцепное расстояние меньше, чем для композитов, т.е. полимерные цепи в ЭЦ расположены ближе и компактнее. Однако зависимость межцепного расстояния от концентрации бентонита в композите немонотонна, что может быть связано со сложным характером взаимодействий между глиной и полимерными цепями. Интересно отметить, что аналогичная немонотонная зависимость наблюдалась также для композитов натуральный каучук/органоглина [25].

Кривые ДСК для порошка ЭЦ, а также для пленок ЭЦ и композитов ЭЦ/бентонит, полученные при первом нагреве, приведены на рис. 3. Как видно, в случае порошка полимера на термограмме в температурном интервале 125–145°C наблюдается ступень в сторону эндотермического эффекта. Тогда как для пленок при таких температурах наблюдается эндотермический пик, ко-

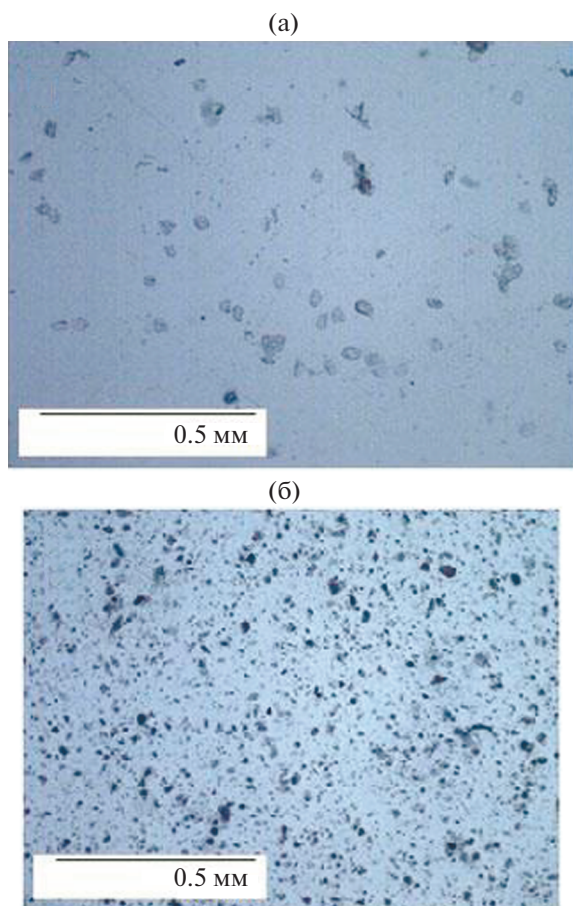


Рис. 1. Оптические микрофотографии поверхности ЭЦ (а); композита ЭЦ + 5% бент (б).

торый с ростом температуры сменяется экзотермическим. Можно предположить, что такое различие в термическом поведении образцов связано с процессом удаления остатков растворителя из пленок при нагревании. При этом, по-видимому, увеличивается кристалличность материала, и взаимодействие молекул ЭЦ и бентонита с растворителем “заменяется” на взаимодействия ЭЦ–ЭЦ и ЭЦ–бентонит.

На рис. 4 представлены ДСК кривые, полученные при втором нагреве. В этом случае упомянутый излом на термограмме наблюдается для всех изученных материалов (как для порошка, так и для пленок) и может быть связан с релаксационным переходом из стеклообразного состояния в

Таблица 1. Влияние концентрации наполнителя на межцепное расстояние в композитах ЭЦ/бентонит

Концентрация бентонита, мас. %	$2\theta_0$, град	R , нм
0	9.83	1.123
1	7.70	1.435
3	8.90	1.240
5	9.30	1.187

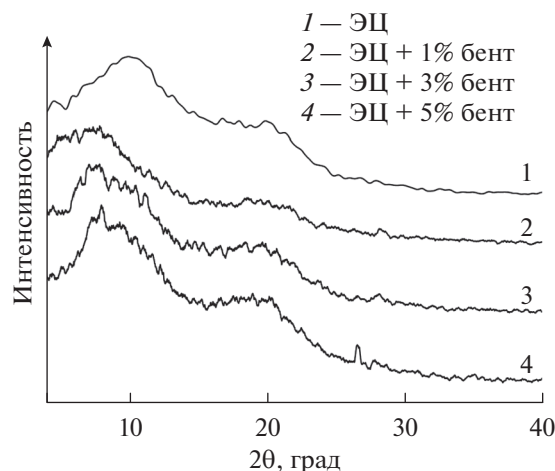


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок ЭЦ и пленочных композитов ЭЦ/бентонит.

высокоэластическое. Для характеристики наблюдаемых релаксационных переходов были выбраны следующие параметры:

$T_{1g}, 2g$ – температуры начала и конца перехода, определенные методом пересечения касательных;

$\Delta T_g = T_{2g} - T_{1g}$ – температурный интервал, в котором происходит релаксационный переход;

\bar{T}_g – средняя температура перехода;

T_g – температура перегиба кривой ДСК, принятая за температуру стеклования¹;

ΔC_p – изменение удельной теплоемкости при релаксационном переходе.

Значения характеристических параметров релаксационного перехода для исследованных материалов, определенные из второго нагрева, приведены в табл. 2. Полученные значения T_g для порошка ЭЦ хорошо согласуются с данными, представленными в литературе [26, 27]. Как видно из табл. 2, температура стеклования для порошкообразного полимера более чем на 20°C превышает соответствующее значение для пленки ЭЦ. Кроме того, порошок ЭЦ характеризуется более низкими (по сравнению с пленками немодифицированной ЭЦ и композитов ЭЦ/бентонит) значениями изменения удельной теплоемкости ΔC_p и более узким температурным интервалом, при котором происходит релаксационный переход.

Табл. 2 показывает, что в случае пленок немодифицированного полимера температура стеклования составляет 114.2°C, тогда как в композитах наблюдаются более высокие значения T_g (в интервале 117.5–131.9°C). Выявленный эффект свя-

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

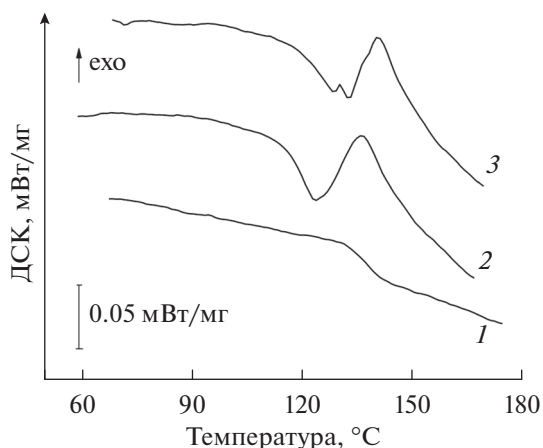


Рис. 3. Кривые ДСК (первый нагрев): 1 – порошок ЭЦ; 2 – пленка ЭЦ; 3 – пленочный композит ЭЦ + 1% бент.

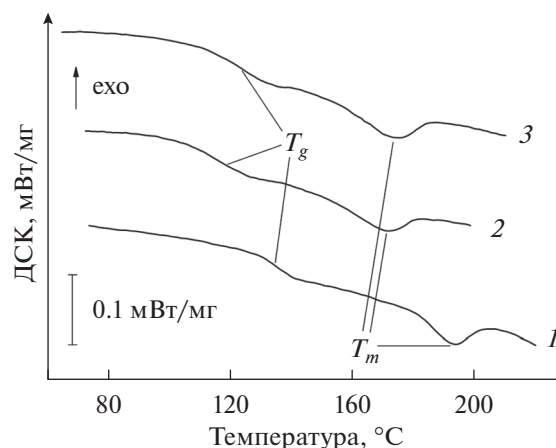


Рис. 4. Кривые ДСК (второй нагрев): 1 – порошок ЭЦ; 2 – пленка ЭЦ; 3 – пленочный композит ЭЦ + 1% бент.

зан со снижением подвижности сегментов полимерных цепей в результате их взаимодействия с бентонитом. Это уменьшение подвижности сегментов, по-видимому, носит локальный характер и имеет место вблизи частиц глины.

Рис. 4 также демонстрирует наличие эндотермических пиков на ДСК кривых, соответствующих плавлению исследуемых материалов, что свидетельствует о присутствии кристаллической фазы в этих соединениях [28]. В табл. 3 приведены характеристические температуры эндотерми-

ческого процесса: $T_{1m, 2m}$ – температуры начала и конца фазового перехода, определенные методом пересечения касательных; $\Delta T_m = T_{2m} - T_{1m}$ – температурный интервал, в котором происходит плавление; T_m – температура максимума эндотермического процесса. Анализ полученных результатов показал, что температура начала плавления (T_{1m}) для порошка ЭЦ на 20–35°C выше по сравнению с пленками. Аналогичные тенденции наблюдаются и для других характеристических температур фазового перехода (T_m и T_{2m}). Кроме того,

Таблица 2. Параметры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое для композитов ЭЦ/бентонит с различной концентрацией наполнителя

Концентрация бентонита, мас. %	$T_{1g}, ^\circ\text{C}$	$\bar{T}_g, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{2g}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{г К})$
0	104.2	114.0	114.2	125.5	21.3	0.233
0.5	114.8	122.0	131.9	134.0	19.2	0.302
1.0	114.9	125.2	125.0	132.7	17.8	0.199
3.0	119.9	127.2	127.5	132.7	12.8	0.182
5.0	109.1	117.4	117.5	127.7	22.6	0.234
7.0	112.5	122.1	123.6	128.9	16.4	0.156
Порошок ЭЦ	129.1	134.6	134.7	140.3	11.2	0.142

* Приведенные значения получены усреднением данных трех параллельных опытов.

Таблица 3. Характеристические температуры эндотермического пика для композитов ЭЦ/бентонит с различной концентрацией наполнителя

Концентрация бентонита, мас. %	$T_{1m}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_{2m}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж}/\text{г}$
0	146.7	172.2	180.9	34.2	3.96
0.5	157.5	176.3	186.6	29.1	4.24
1.0	159.2	175.8	185.3	26.1	2.73
3.0	156.3	176.3	185.9	29.6	3.68
5.0	147.2	172.6	183.1	35.9	3.63
7.0	147.8	174.1	183.0	35.0	4.02
Порошок ЭЦ	181.2	194.1	201.8	20.6	1.99

* Приведенные значения получены усреднением данных трех параллельных опытов.

температурный интервал ΔT_m , как и в случае стеклования, заметно уже для порошкообразного полимера по сравнению с пленочными материалами. Отметим, что в случае пленок ЭЦ полученное значение температуры максимума эндотермического процесса (172.2°C) близко к найденному в работе [28] (169.6°C). Значения энтальпии плавления (ΔH_m) исследуемых материалов были определены по площади под соответствующим пиком. При этом учитывалась массовая доля полимера в композите и убыль массы при первом нагреве. Как видно из табл. 3, величина ΔH_m , установленная для порошка ЭЦ, значительно ниже по сравнению с аналогичными значениями для полимерной составляющей пленочных композитов. Это отражает изменение энергии межмолекулярного взаимодействия при переходе от порошкового материала к пленочным.

Таким образом, как температура стеклования, так и температура плавления порошка ЭЦ превосходят соответствующие значения для пленочных материалов. Это вполне согласуется с высказанным в [29] предположением о существовании определенной связи между характеристическими параметрами фазовых переходов. Для проверки этого предположения в настоящей работе был проведен анализ данных, приведенных в табл. 2 и 3, и установлено, что для исследованных этилцеллюлозных материалов значения характеристических температур (T_g , К) и (T_m , К) связаны линейным соотношением:

$$T_g = AT_m, \quad (2)$$

где коэффициент пропорциональности A принимает значения в интервале 0.87–0.90. Это соотношение аналогично правилу Кауцмана–Бойера–Бимена [27–29], которое было сформулировано на основании выводов о сходном характере температурных зависимостей различных теплофизических величин.

Полученные данные свидетельствуют о том, что модификация этилцеллюлозы частицами бентонита не нарушает предложенную для чистых полимеров гипотезу об определенной общности кинетических (стеклование) и фазовых (плавление) переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом механического диспергирования частиц бентонита в матрице этилцеллюлозы получены пленочные композиты этилцеллюлоза/бентонит. Установлено, что синтезированные пленочные композиты характеризуются более низкими (по сравнению с порошкообразной ЭЦ) значениями температур стеклования и плавления. Показана возможность регулирования термического поведения композитов путем модификации полимера слоистым силикатом, что может привести к расширению областей применения материала. Полученные данные необхо-

димо учитывать при расчетах тепловых режимов эксплуатации изделий на основе этилцеллюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева О.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 6. С. 771.
2. Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V. // Arab. J. Chem. 2018. V. 11. № 7. P. 1160.
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. Ayatollahi M.R., Shadlou S., Shokrieh M.M. // Compos. Struc. 2011. V. 93. № 9. P. 2250.
6. Chen K., Wilkie C.A., Vyazovkin S. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 44. P. 12685.
7. Burnside S.D., Giannelis E.P. // J. Polym. Sci. Pol. Phys. 2000. V. 38. № 12. P. 1595.
8. Kontou E., Niaounakis M. // Polymer 2006. V. 47. № 4. P. 1267.
9. Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al. // J. Chemistry 2017. V. 2017. Article ID 1603937.
10. Алексеева О.В., Баранников В.П., Багровская Н.А., Носков А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 211.
11. Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В., Шунко М.Н., Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 176–182.
12. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С., Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 393–397.
13. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Handbook of Clay Science. V. 1. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006.
14. Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. // Catal. Rev. 2008. V. 50. № 2. P. 153.
15. Бочек А.М., Забывалова Н.М., Гофман И.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 7. С. 1191.
16. Tunç S., Duman O. // Appl. Clay Sci. 2010. V. 48. № 3. P. 414.
17. Derakhshani E., Naghizadeh A. // J. Mol. Liq. 2018. V. 259. P. 76.
18. Костин А.В., Мостальгина Л.В., Бухтояров О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 477.
19. Crabbe-Mann M., Tsaoulidis D., Parhizkar M., Edirisinghe M. // Cellulose. 2018. V. 25. № 3. P. 1687.
20. Do T.-A.L., Mitchell J.R., Wolf B., Vieira J. // React. Func. Polym. 2010. V. 70. № 10. P. 856.
21. Parida P., Mishra S.C., Sahoo S., et al. // J. Pharmaceut. Anal. 2016. V. 6. № 5. P. 341.
22. Sabbah J.R., Xu-wu A., Chichos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. № 2. P. 93.
23. Verma A., Riaz U. // J. Mol. Liq. 2018. V. 261. P. 1.
24. Lomakin S.M., Rogovina S.Z., Grachev A.V. et al. // Thermochim. Acta 2011. V. 521. № 1–2. P. 66.
25. Bala P., Samantaray B.K., Srivastava S.K., Nando G.B. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. № 6. P. 3583.
26. Davidovich-Pinhas M., Barbut S., Marangoni A.G. // Cellulose. 2014. V. 21. № 5. P. 3243.
27. Crowley M.M., Schroeder B., Fredersdorf A. et al. // Int. J. Pharm. 2004. V. 269. № 2. P. 509.
28. Shi J., Liu W., Jiang X., Liu W. // Cellulose. 2020. V. 27. № 3. P. 1393.
29. Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М., Высшая школа, 1983. 391 с.