

УДК 661.728:546.284-14

О. В. Алексеева, А. Н. Родионова, Н. А. Багровская, А. В. Агафонов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – БЕНТОНИТ**

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES
OF HYDROXYETHYLCELLULOSE – BENTONITE COMPOSITES**

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук
153045 Иваново, Академическая, 1. E-mail: ova@isc-ras.ru

Методом механохимического диспергирования проведена модификация гидроксид-этилцеллюлозной матрицы частицами алюмосиликатов и получены полимерные пленочные материалы. Изучено влияние природы наполнителя на реологические и физико-механические свойства полимерных композитов на основе гидроксидэтилцеллюлозы.

Ключевые слова: *гидроксидэтилцеллюлоза, бентонит, композит, реологические и физико-механические свойства.*

Modification of hydroxyethylcellulose with aluminosilicate particles has been carried out by the mechanochemical dispersion. Polymeric film materials were obtained. The influence of the nature of the filler on rheological and mechanical properties of polymer composites based of hydroxyethylcellulose has been studied.

Key words: *hydroxyethylcellulose, bentonite, composite, rheological and physico-mechanical properties.*

В настоящее время отмечается постоянно растущий интерес исследователей к проблеме получения полимерных композиционных материалов, содержащих в качестве наполнителей частицы слоистых алюмосиликатов [1, 2]. Полимеры, модифицированные такими наполнителями, существенно изменяют свои исходные характеристики, приобретая улучшенные физико-химические свойства при низком содержании (менее 5%) алюмосиликатов и могут найти практическое применение в различных областях промышленности в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов, в биохимии и медицине как матрицы для лекарственных препаратов.

Из всего многообразия слоистых алюмосиликатов наиболее перспективными в качестве модификаторов являются широко распространенные в природе бентонитовые породы глин, в состав которых входит не менее 70 % минерала группы монтмориллонита [3, 4]. Текстурные и физико-химические свойства этих силикатов обусловлены высокой удельной поверхностью и наличием в их структуре обменных катионов, гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Введение бентонитов в полимерную матрицу позволяет изменить вязкость растворов полимеров, а также улучшить термическую стабильность, механические, барьерные и трибологические свойства композитов [5, 6]. Для равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице предварительно проводят модификацию глин четвертичными солями аммония. Модификация алюмосиликатов может быть осуществлена в результате замеще-

ния неорганических катионов внутри прослоек органическими катионами. Замещение катионными поверхностно-активными веществами увеличивает пространство между слоями, уменьшает поверхностную энергию глины и придает ее поверхности гидрофобный характер.

Целью настоящей работы является модификация бентонита, получение органо-неорганических материалов на основе гидроксипропилцеллюлозы и исследование физико-химических и механических свойств композитов.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы для получения композита была выбрана гидроксипропилцеллюлоза (ГОЭЦ) $\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2CH_2)_yOH]_x\}_n$ марки «Klucel», США, с молекулярной массой 250000. Наполнителем служил бентонит марки «Sigma-Aldrich», США, имеющий следующий химический состав, мас. %: SiO₂-57,70; TiO₂-1,04; Al₂O₃-13,75; Fe₂O₃-5,36; FeO-0,20; CaO-2,49; MgO-3,13; Na₂O-1,74; K₂O-0,24; P₂O₅-0,16; SO₃-0,65; BaO-0,08; П.П.П.-13,46.

Для придания органофильных свойств бентонит обогащали ионами Na⁺ ионообменом путем его обработки 1 М раствором NaCl (10 г глины на 1 л раствора), непрерывно перемешивая на магнитной мешалке при 373 К в течение 2 часов. Полученную суспензию отмывали от ионов Cl⁻ дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали при температуре 393 К. Обогащенный ионами Na⁺ порошок небольшими порциями добавляли в раствор хлорида гексадецилтриметиламмония (ПАВ) (50 мл 20 % раствора ПАВ на 500 мл воды), перемешивая на магнитной мешалке в течение 72 часов. Полученную суспензию промывали несколько раз дистиллированной водой, центрифугировали (5000 об/мин), отделяли твердую фазу, которую высушивали при 393 К.

Средний размер частиц органо-модифицированного и исходного бентонита определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц «Analysette 22» СОМРАСТ с диапазоном измерения от 0,3 до 300 мкм. На основании результатов анализа гистограмм выявлено, что размер частиц исходного бентонита составляет от 2 до 10 мкм, в органоглине основная доля (~ 75 % мас.) – это частицы с размерами 50 – 100 мкм.

Водные 2 % растворы ГОЭЦ и полимерные системы с бентонитом и органоглиной готовили гравиметрически с последующим перемешиванием на магнитной мешалке со скоростью 180 об/мин в течение 72 часов до получения однородного геля. Концентрацию алюмосиликатов варьировали от 0,5 до 5 мас. %. Пленки получали методом полива растворов полимера или полимерных систем на тефлоновую подложку и высушивали до полного удаления растворителя при 293 К. Толщина пленки составила 30 мкм.

Измерения вязкости полимерных систем проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2.1» с рабочими узлами цилиндр – цилиндр в диапазоне скоростей сдвига от 0,15 до 1312 с⁻¹ и интервале температур 293 – 318 К. Погрешность измерения вязкости составляла 2 %.

ИК-спектры исходного и модифицированного бентонита в виде таблеток с KBr, а также полимерных пленок регистрировали на ИК-спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с фурье-преобразованием в диапазоне 4000 – 500 см⁻¹.

Механические свойства полимерных композитов определяли на разрывной машине 2099 Р-5 в соответствии с ГОСТ 21353-75.

Обсуждение результатов

Для описания течения растворов полимеров обычно используют характеристики, получаемые в условиях сдвигового течения: логарифмические зависимости эффективной вязкости от скорости или напряжения сдвига. На рис. 1 приведены кривые течения 2 % водных растворов ГОЭЦ с 0,1 % мас. добавками бентонита и органоглины при температуре 298 К. Кривые зависимости вязкости от напряжения сдвига исследуемых растворов представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей. Следует отметить, что как для исходных растворов полимера, так и для модифицированных, кривые течения, полученные в режимах повышения и понижения напряжений сдвига, практически совпадают в пределах погрешности измерения вязкости.

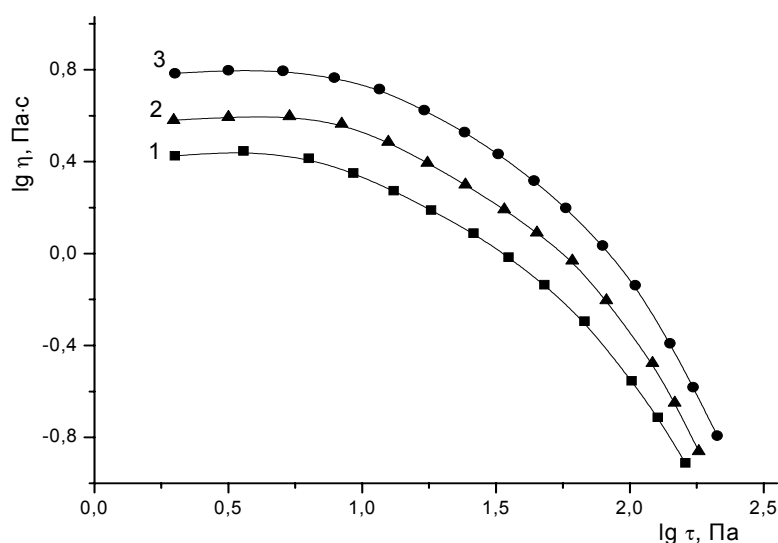


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости от логарифма напряжения сдвига водных растворов ГОЭЦ с различными наполнителями при 298 К:
1 – без наполнителя; 2 – 0,1 % мас. органоглины; 3 – 0,1 % мас. бентонита

Введение частиц алюмосиликатов в полимерные растворы приводит к изменению вязкости систем и степени структурирования растворов, что проявляется в изменении наклона кривых течения. Из рис. 1 видно, что на кривых течения ветвь структурной вязкости проявляется при напряжениях сдвига $\lg \tau \geq 1,2$ вне зависимости от природы наполнителя. Основная причина аномалии вязкости растворов ГОЭЦ, допированных алюмосиликатами, по мнению авторов [7], обусловлена механическим разрушением ассоциативной структуры надмолекулярных образований в полимерной системе по мере увеличения напряжения сдвига. Следует отметить, что зависимость вязкости растворов ГОЭЦ от концентрации наполнителя при постоянном напряжении сдвига носит экстремальный характер (рис. 2). При этом для системы с добавками органоглины интенсивность максимума менее выражена. Такое повышение вязкости растворов ГОЭЦ при введении в них как исходного, так и модифицированного бентонита, по-видимому, связано с изменением структуры растворов полимера, в результате чего течение раствора становится тиксотропным [7]. Этот факт проявляется в увеличении параметра структурирования (n) исследуемых растворов, рассчитанного по методике [8], от 1,5 для водных растворов ГОЭЦ до 1,7 – для систем с добавкой бентонита и 1,8 – для сис-

тем с добавкой органоглины. Дальнейшее повышение концентрации модификатора от 1 до 5 % мас. практически не оказывает влияния на вязкость растворов эфира целлюлозы.

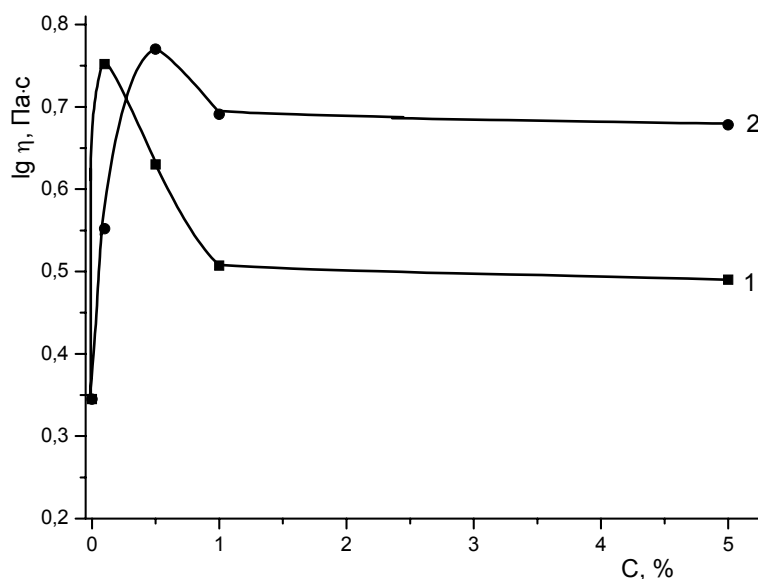


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости водных растворов ГОЭЦ от концентрации добавок наполнителя при 298 К:
1 – бентонит; 2 – органобентонит

Изучение температурной зависимости вязкости позволяет оценить прочность и упорядоченность структуры полимерных растворов. Повышение температуры от 293 до 313 К исследованных полимерных систем приводит к уменьшению вязкости растворов, при этом форма кривых течения в данном температурном интервале не изменяется. Для разрушения структуры таких растворов требуются более высокие температуры. В табл. в качестве примера приведены термодинамические характеристики вязкого течения растворов ГОЭЦ с добавками органоглины. Как видно из табл. исследуемые системы характеризуются высокими значениями энергии активации вязкого течения, которая определяется межмолекулярным взаимодействием и прочностью структурных образований в растворе [9]. Наиболее прочные структуры растворов полимера при равных концентрациях исходного алюмосиликата и органоглины характерны для систем, содержащих модифицированный бентонит. Косвенно оценить подвижность структурных элементов и их размеры можно по величине «вязкостных объемов» V^* или среднестатистических размеров кинетических единиц. С увеличением температуры от 298 до 313 К происходит увеличение величины V^* для всех исследуемых систем. Это объясняется тем, что с ростом температуры облегчается процесс разворачивания макромолекул, а также ослабевают межмолекулярные взаимодействия, в результате которых образуются и перегруппировываются ассоциаты различного типа. При увеличении напряжений сдвига происходит постепенное механическое разрушение структурных надмолекулярных ассоциатов и тем больше, чем выше величины напряжений сдвига. Такое разрушение приводит к соответствующему уменьшению размеров ассоциатов. Следует отметить, что введение в водный раствор ГОЭЦ модифицированного бентонита приводит к формированию относительно меньших по величине структурных элементов V^* .

**Влияние концентрации органоглины на термодинамические характеристики
вязкого течения водных растворов ГОЭЦ**

Система	T, К	E_a , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , кДж/(мольК)	$V^* \cdot 10^{23}$, м ³
ГОЭЦ	293	50,65	19,37	0,107	1598
	298		18,56	0,108	1634
	303		18,27	0,107	1653
	308		17,63	0,107	1684
	313		17,16	0,107	1709
ГОЭЦ – 0,5 % органоглины	293	53,52	21,98	0,108	1882
	298		21,37	0,108	1916
	303		21,02	0,107	1942
	308		20,29	0,108	1981
	313		19,83	0,108	2010
ГОЭЦ – 1 % органоглины	293	46,07	21,31	0,084	1656
	298		21,03	0,084	1680
	303		20,61	0,084	1708
	308		20,16	0,084	1737
	313		19,63	0,084	1769
ГОЭЦ – 5 % органоглины	293	41,60	20,18	0,073	1381
	298		20,94	0,069	1255
	303		20,74	0,069	1271
	308		20,22	0,069	1298
	313		19,95	0,069	1316

Информацию о характере структурно-химических изменений в процессе модификации бентонита хлоридом гексадецилтриметиламмония можно получить при анализе колебательных спектров исходного и модифицированного образцов. В ИК-спектре природного бентонита (рис. 3) присутствуют характеристические полосы: широкая полоса в области $3600 - 3100 \text{ см}^{-1}$ и полоса при 1638 см^{-1} относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды, соответственно. Интенсивная широкая полоса с максимумом при 1057 см^{-1} соответствует валентным колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса, а полосы при 524 и 467 см^{-1} – деформационным колебаниям связей Me–O. Узкая полоса при 797 см^{-1} отвечает Si–O–Si колебаниям колец из SiO₄ тетраэдров.

ИК-спектры природного и органоимодифицированного образцов бентонита имеют существенные различия. В спектре модифицированной глины появляется интенсивная полоса в интервале $3000 - 2700 \text{ см}^{-1}$, обусловленная асимметричными и симметричными валентными колебаниями связи (CH) четвертичной соли аммония. Происходит уширение и расщепление широкой полосы в области $1500 - 800 \text{ см}^{-1}$ с появлением интенсивной полосы при 1474 см^{-1} и двух слабых при 1385 и 1350 см^{-1} . Уширение полосы с максимумом при 1058 см^{-1} связано, по-видимому, с образованием координационных связей ПАВ с активными функциональными центрами базальных поверхностей бентонита Si–O и Si–OH [10].

Сужение полосы $3600 - 3100 \text{ см}^{-1}$ и снижение относительной интенсивности полосы при 1638 см^{-1} в спектре органоглины по сравнению со спектром немодифицированного образца можно объяснить вытеснением молекул воды из межслоевого пространства бентонита.

Выявление структурных и химических изменений в композите на основе ГОЭЦ, модифицированной органоглиной, было проведено на основании анализа ИК-спектров пленок исходного и модифицированного полимера.

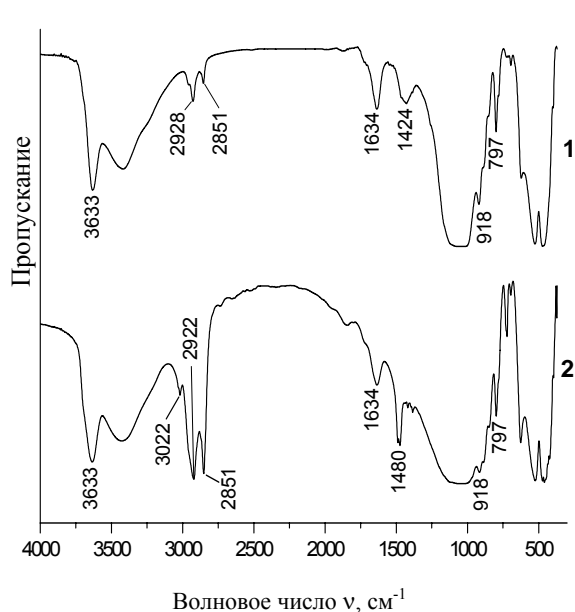


Рис. 3. ИК-спектры образцов с KBr:
1 – исходного бентонита;
2 – модифицированного бентонита

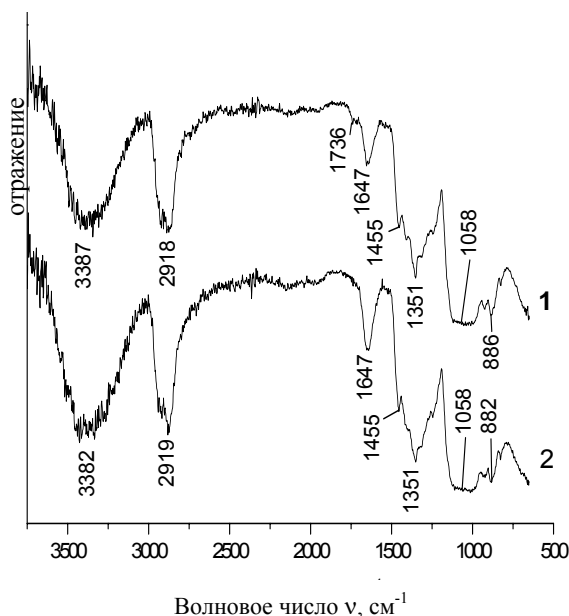


Рис. 4. ИК-спектры пленок:
1 – ГОЭЦ; 2 – ГОЭЦ,
модифицированная органоглиной

На рис. 4 приведены спектры пленок исходной ГОЭЦ и ГОЭЦ с добавкой 1% мас. органомодифицированного бентонита. ИК-спектре исходной пленки ГОЭЦ (рис. 4, спектр 1) наблюдаются полосы, относящиеся к валентным колебаниям О-Н групп, включенных в водородные связи ($3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$) и к валентным колебаниям CH_2 и CH групп ($3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$). В состав широкой полосы в области $1450 - 1200 \text{ см}^{-1}$ (максимум при 1351 см^{-1}) входят деформационные плоскостные колебания связей С-Н и О-Н. Валентные колебания С-ОН проявляются широкой полосой в интервале $1200 - 950 \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 1647 см^{-1} относится к кристаллизационной воде. Слабая полоса при 1740 см^{-1} свидетельствует о небольшом количестве карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ в молекуле полимера [11].

ИК-спектры исходной и модифицированной частицами глины пленок имеют некоторые различия. В спектре композита исчезает полоса поглощения валентных колебаний связи $\nu(\text{C}=\text{O}) 1740 \text{ см}^{-1}$, отмечается сдвиг максимума полосы при 1448 см^{-1} $\delta(\text{OH})$ на 17 см^{-1} в высокочастотную область и полосы при 886 см^{-1} в низкочастотную область на 6 см^{-1} , что свидетельствует об образовании связи $\text{Me}-\text{O}$. Следует заметить, что количественная интерпретация ИК-спектра модифицированной ГОЭЦ весьма затруднительна вследствие перекрывания полос соответствующих колебаниям органоглины и полимера. Однако некоторые выводы сделать можно.

В работе проведен полуколичественный анализ ИК-спектров изученных образцов пленок с использованием метода базовой линии и внутреннего стандарта [11], в качестве которого была выбрана полоса поглощения связи С-Н с максимумом при 2920 см^{-1} . Для оценки состояния структуры целлюлозных материалов в литературе предложен ряд структурно-чувствительных ИК-спектроскопических параметров: D_{1380}/D_{2920} , D_{1430}/D_{900} , D_{560}/D_{520} [11]. Изменение структурных параметров характеризует перераспределение системы водородных связей в целлюлозном материале. При модификации природным бентонитом наблюдается увеличение кристаллических областей в структуре ГОЭЦ, о чем свидетельствует рост параметра D_{1380}/D_{2920} с 1,08 до 1,16. Некоторое снижение значений параметра D_{1380}/D_{2920} от 1,08 до 0,99 характеризуют, по-видимому, увеличением доли аморфных областей в полимерном композите при введении органоглины.

Исследования физико-механических свойств изученных композитов показали, что при введении в раствор ГОЭЦ бентонита и органоглины происходит некоторое увеличение прочности пленок. При этом относительное удлинение при разрыве возрастает примерно на 20 % в случае добавки в систему исходной глины и на 50 % – для модифицированной глины. Для полимерного композита с концентрацией наполнителя 5 % наблюдается падение прочностных характеристик, что, возможно, связано с агрегированием частиц алюмосиликата в формовочном растворе [12]. Таким образом, для получения органо-неорганических полимерных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо дальнейшее исследование всех факторов, влияющих на формирование структуры гибридных композитов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97528-р_центр_а.

Список использованной литературы

1. Бочек А. М., Забивалова Н. М., Гофман И. В. и др. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 7. С. 1191 – 1195.
2. Sibel Tunç, Osman Duman // Applied Clay Science. 2010. Vol. 48. P. 414 – 424.
3. Bergaya F. // Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd. 2006. Vol. 1. P. 393 – 421.
4. Gil A., Korili S. A., Vicente M. A. // Catalysis Reviews. 2008. Vol. 50. № 2. P. 153 – 221.
5. Chang J. H., Kim S. J., Joo Y. L. // S. Im. Polymer. 2003. Vol. 44. P. 5655 – 5661.
6. Лаврентьева Е. К., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. и др. // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 5. С. 650 – 655.
7. Ваганов Г. В., Юдин В. Е., Елоховский В. Ю. и др. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 8. С. 1343 – 1349.
8. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М. : Химия, 1978. 544 с.
9. Чуркина К. М., Мухамеджанова М. Ю., Нормухаматов Н. С. и др. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 10. С. 1745 – 1751.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений : пер. с англ. М. : Мир, 1991. 536 с.
11. Байклза Н., Сегала Л. Целлюлоза и ее производные. М. : Мир, 1974. Т. 1. 504 с.
12. Герасин В. А., Гусева М. А., Ребров А. В. и др. // Высокомолекулярное соединение. Серия А. 2009. Т. 51. № 3. С. 454 – 468.

Поступила в редакцию 13.09.2012 г.