

УДК 541.64:539.2:547.458.82

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОВИАРГОЛА И НАНОЧАСТИЦ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2011 г. И. П. Добровольская*, В. Е. Юдин*, Н. Ф. Дроздова**,
В. Е. Смирнова*, И. В. Гофман*, Е. Н. Попова*, А. М. Бочек*,
Н. М. Забивалова*, И. В. Плугарь*, Е. Ф. Панарин*

*Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Федеральное государственное унитарное предприятие
Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов “Прометей”
191015 Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

Поступила в редакцию 05.04.2010 г.

Принята в печать 08.09.2010 г.

Методами рентгеновской дифракции исследована структура пленочных композитов на основе метилцеллюлозы и наполнителей из монтмориллонита, а также наночастиц Ag, стабилизированных поливинилпирролидоном (повиаргол). Показано, что наночастицы монтмориллонита в композите находятся в эксфолированном состоянии; при содержании наночастиц менее 7 мас. % кристалличность метилцеллюлозы увеличивается. Наличие наполнителя и упорядочение структуры матрицы приводят к повышению упругих характеристик и увеличению температуры разложения композитов. Методами рентгеноструктурного анализа показано, что размер частиц Ag в композите метилцеллюлоза–повиаргол составляет около 30 нм. Введение до 20 мас. % повиаргола способствует кристаллизации метилцеллюлозы. Пленочные композиты на основе метилцеллюлозы и повиаргола обладают прочностными и деформационными характеристиками, позволяющими использовать такие материалы в медицине и сельском хозяйстве.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию структуры композитов на основе производных целлюлозы и наполнителей из гидросиликатных наночастиц посвящены работы [1–5]. Показано, что частицы монтмориллонита (ММТ) в интеркалированном и эксфолированном состояниях способны существенно изменять свойства композита – повышать модуль упругости, улучшать барьерные свойства, в частности уменьшать водопроницаемость пленочных композитов [5]. Поэтому при наполнении полимерной матрицы наночастицами важно уметь контролировать структурное состояние наполнителя, степень его дисперсности, характер взаимодействия частиц различного химического строения, формы и размеров с макромолекулами матрицы. В работе [6] приводятся данные по взаимодействию наночастиц золота и ММТ с раствором хитозана поли-(2-амино-2-деокси-(1-4)-β-D-глюкопиранозы). Из результатов микроскопических исследований следует, что частицы металла имеют плоскую, чешуйчатую форму.

В работах [7–9] показано, что нанокompозиты Ag, стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП), проявляют широкий спектр антимикробного действия в отношении большого числа бактерий. В России они выпускаются под названием “повиаргол”, который рекомендован для использования в медицинской практике в виде 1–5%-ных водных растворов. Вместе с тем формирование пленочных перевязочных материалов из повиаргола затруднено, поскольку пленки из повиаргола обладают высокой хрупкостью. Данное обстоятельство препятствует их использованию для лечения раневых инфекций. Известно, что метилцеллюлоза (МЦ) – водорастворимый эфир целлюлозы обладает волокно- и пленкообразующими свойствами [10], широко применяется при получении лекарственных препаратов. Поэтому представляет интерес получение, исследование структуры, а также прочностных и деформационных свойств пленочных композитов на основе МЦ и наполнителя повиаргола.

Для прогнозирования свойств нанокompозитов на основе полимерной матрицы необходима информация о влиянии химического строения, формы и размеров частиц наполнителя на свой-

E-mail: dobrov@hq.macro.ru (Добровольская Ирина Петровна).

ства композита. Сравнительное исследование структурных особенностей и свойств нанокompозитов, включающих плоские частицы ММТ и пленок, в состав которых входят наночастицы Ag, модифицированные аморфным полимером, позволит получить данные о роли формы частиц и влиянии аморфного полимера на молекулярную упорядоченность полимерной матрицы. Можно предположить, что наличие аморфного ПВП, обладающего существенно более низкой молекулярной массой, чем МЦ, будет увеличивать свободный объем полимера и тем самым способствовать кристаллизации матрицы МЦ. Кроме того, наличие плоских частиц ММТ, находящихся в эксфолированном состоянии, будет также приводить к упорядочению структуры матрицы.

Цель настоящей работы – исследование надмолекулярной структуры, механических и термических свойств пленочных композитов на основе МЦ и наполнителей из повииаргола, а также ММТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы пленочного материала использовали промышленную МЦ со степенью замещения 1.62 и $M = 1.5 \times 10^5$. Наполнителями служили Na-ММТ с катионообменной емкостью 92.6 мэкв/100 г фирмы “Southern Clay Products, Inc.” (США) и повииаргол производства Специального конструкторского технологического бюро “Технолог” (Санкт-Петербург).

Пленочные композиционные образцы получали формованием через шелевую фильеру на стеклянную подложку жидкой композиции, состоящей из раствора МЦ в воде с концентрацией 2% и наполнителя – ММТ или повииаргола. Перед введением в раствор полимера ММТ подвергали ультразвуковому диспергированию в воде в течение 1 ч при частоте колебаний 40 кГц на установке УЗВ-1.3. Композитные пленки МЦ–повииаргол приготавливали из водных растворов смесей соответствующих компонентов. Толщина пленочных композитов 40–50 мкм.

Структуру композитов исследовали методами мало- и большеугловой рентгеновской дифракции на многофункциональном дифрактометре ULTIMA IV фирмы “Rigaku” (Япония) со шелевой коллимацией; использовали CuK_α -излучение. Большеугловые измерения проводили на отражение, в режиме $\theta - 2\theta$, малоугловые – на пролет. Интегральную интенсивность определяли интегрированием малоуглового рассеяния в диапазоне углов $0.1^\circ - 1.0^\circ$. Пакет пленок размером 10×10 мм имел толщину 300 мкм.

Температурные зависимости модуля упругости получали методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе DMA 242C фирмы “Netzsch”. Измерения выполняли на частоте 1 Гц

с амплитудой колебания 30 мкм в температурном диапазоне $22 - 450^\circ\text{C}$ при скорости нагревания 5 град/мин. ТГА проводили на приборе 209 F1 фирмы “Netzsch”, скорость нагревания 20 град/мин. Температуру начала разложения композита T_1 находили по величине потери массы 1%.

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полос шириной 2 мм и длиной рабочей части 20 мм. Использовали установку для механических испытаний UTS 10 (Германия), скорость растяжения составляла 10 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены рентгенодифрактограммы МЦ, а также пленочных композитов на ее основе, содержащих 1–7 мас. % ММТ. Наличие размытых дифракционных максимумов на пленке МЦ указывает на ее слабо упорядоченную частично кристаллическую структуру (небольшой размер кристаллитов, их высокая дефектность). При введении добавок ММТ наблюдается увеличение интенсивности рефлекса (020) при угле $2\theta = 20.2^\circ$; кроме того, при содержании наполнителя более 3% появляется рефлекс (110) на угле $2\theta = 8.3^\circ$, что свидетельствует об увеличении упорядоченности кристаллических областей МЦ. Следует отметить, что такие изменения дифракционной картины не очень значительны, но вполне заметны и находятся вне погрешности эксперимента.

Рост интенсивности рефлекса $2\theta = 20.2^\circ$, $d = 0.43$ нм МЦ может быть связан не только с увеличением порядка между макромолекулами, но и с повышением ориентации макромолекул в плоскости пленки, а также с суперпозицией рефлексов МЦ и ММТ; для последнего также характерно наличие широкого рефлекса вблизи $2\theta = 20^\circ$.

Известно [11–13], что в нативном состоянии частицы ММТ состоят из пакета базисных алюмосиликатных плоскостей, расстояние между которыми $d = 1.3$ нм. Об этом свидетельствует наличие на дифрактограмме ММТ максимума на угле $2\theta \approx 7.4^\circ$ (рис. 1б, кривая 1). Отметим, что данный максимум существует только для чистого ММТ, на дифрактограммах композитных пленок он отсутствует (рис. 1б, кривая 2). Рефлекс от базисных плоскостей (001) ММТ не наблюдается и на дифрактограмме, полученной при съемке в торец пакета пленок, содержащих 5% наполнителя. Полученные данные указывают на отсутствие периодичности в расположении базисных плоскостей ММТ. Такая дифракционная картина характерна для ММТ в эксфолированном состоянии.

Нахождение ММТ в эксфолированном состоянии подтверждается результатами малоуглового рентгеновского исследования (рис. 2а), из которых видно, что с повышением содержания

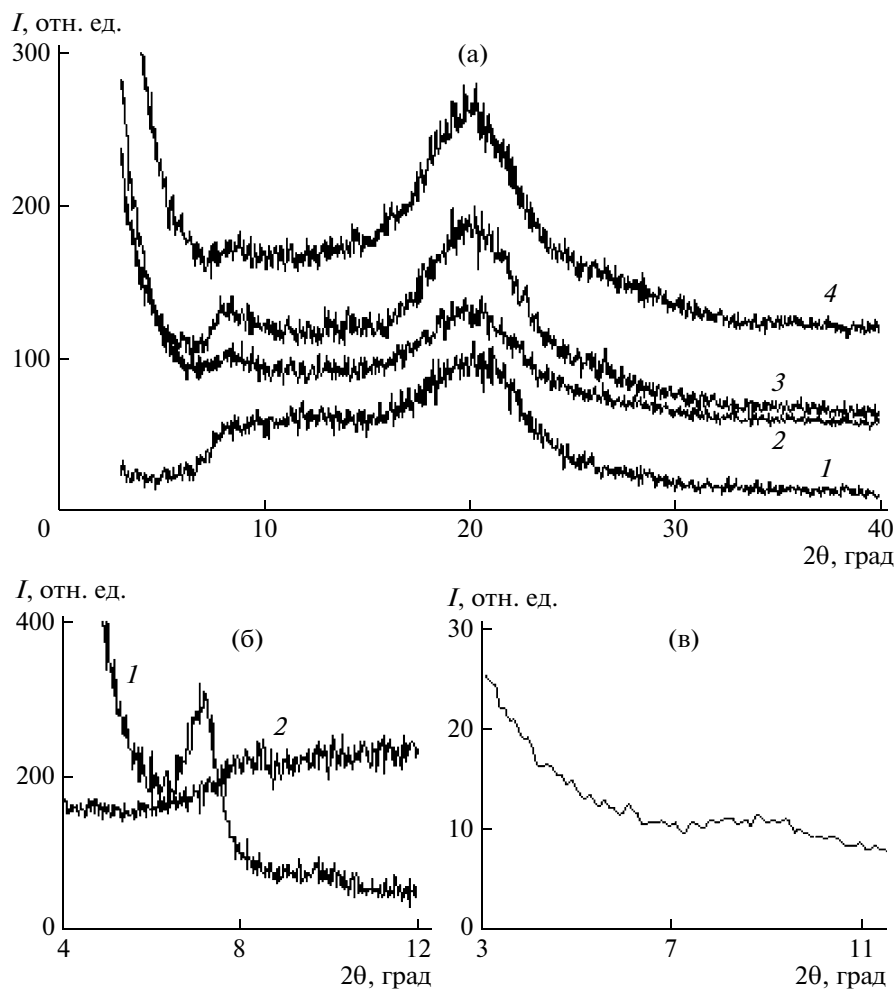


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы: а: для МЦ (1) и композитов, содержащих 3 (2), 5 (3) и 7% ММТ (4); б: для ММТ (1) и композита, содержащего 5% ММТ (2); в: для композита, содержащего 5% ММТ (съемка “в торце”).

ММТ в пленочном композите интенсивность рассеяния увеличивается. Рост интегральной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 2б) при повышении содержания наполнителя свидетельствует об увеличении плотностной гетерогенности материала и наличии в нем частиц с размерами единицы-десятки нанометров. Такими частицами в исследуемых нанокompозитах являются именно частицы ММТ в эксфолиированном состоянии.

Наличие плоских частиц в полимерной матрице способствует упорядочению ее структуры при формировании нанокompозита, что проявляется в увеличении интенсивности при углах $2\theta = 8.3^\circ$ и 20.2° , характерных для кристаллитов МЦ (рис. 1а, кривые 2 и 3).

В работе [13] приводятся данные о направленной кристаллизации макромолекул ПИ на поверхности углеродных нановолокон как на матрице. Для пленок МЦ такими инициаторами кристаллизации, видимо, являются плоские

наночастицы эксфолиированного ММТ. Отметим, что кристаллизационные процессы в полимерной матрице наблюдаются при содержании частиц наполнителя 3–5 мас. %.

Как показали проведенные исследования, кристаллизация матрицы МЦ происходит и при введении в нее повиваргола. При добавлении 10–20 мас. % повиваргола возрастает интенсивность рефлексов (110) и (020) МЦ на углах $2\theta = 8.3^\circ$ и 20.2° (рис. 3), что указывает на увеличение упорядоченности ее кристаллических областей. При дальнейшем повышении содержания наполнителя до 50 мас. % (рис. 3, кривая 4) интенсивность рефлексов МЦ вновь уменьшается. О наличии кристаллического серебра в композите свидетельствуют рефлексы при углах $2\theta = 32.4^\circ$ и 38.2° , интенсивность которых монотонно увеличивается с ростом содержания повиваргола.

Частицы Ag находятся в оболочке из аморфного ПВП [14], содержание Ag в ПВП достаточно низко и составляет около 8 мас. % [8]. Учитывая,

что плотность Ag ($\rho = 10.5 \text{ г/см}^3$) существенно выше плотности ПВХ ($\rho \approx 1.15 \text{ г/см}^3$), объемная доля металла в наполнителе составляет менее 0.01 и, следовательно, непосредственный контакт кристаллов серебра с макромолекулами МЦ практически невозможен.

Увеличение упорядоченности структуры МЦ при введении повиваргола, видимо, связано с тем, что кристаллизация – процесс, который включает в себя зарождение центров кристаллизации и увеличение их размеров. Скорость второй стадии обусловлена скоростью диффузии молекул (атомов) к зародышу кристаллизации. Диффузионные процессы в свою очередь существенно зависят от величины свободного объема в расплаве, растворе или твердом теле. Мы предполагаем, что наличие некристаллизующегося ПВХ с существенно (почти в 10 раз) более низкой молекулярной массой, чем МЦ, увеличивает свободный объем, что способствует кристаллизационным процессам в МЦ.

Из большеугловых рентгенодифракционных измерений следует, что частицы Ag имеют кристаллическую структуру. Расчет размеров кристаллитов L_{hkl} по данным большеугловой дифракции проводили по методу Шеррера [15]:

$$L_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta_0} \quad (1)$$

Здесь λ – длина волны, β – полуширина рефлекса hkl (угловая ширина рефлекса на половине его высоты), θ_0 – брэгговский угол.

Такая оценка размеров имеет достаточно большую погрешность ввиду небольшой интенсивности рефлексов. Полученное значение размера кристаллитов Ag составляет около 20 нм. Реальная величина должна быть несколько выше, так как при расчете не учитывалось уширение рефлекса за счет дефектности кристаллитов.

Для более точного определения размеров частиц Ag был применен метод малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 4 приведены кривые рассеяния пленки МЦ и пленочных композитов, содержащих разное количество повиваргола. Из них следует, что введение 10 мас. % наполнителя, содержащего кристаллы Ag, приводит к существенному увеличению интенсивности рассеяния (рис. 4а, кривая 2) и с дальнейшим повышением содержания наполнителя интенсивность рассеяния продолжает расти.

Размер рассеивающих частиц находили методом Гинье [16]. Его применение представляется корректным, так как в случае разбавленной системы полимерная матрица–Ag исключена межчастичная интерференция. Радиус инерции рассеивающих центров R_g рассчитывали следующим образом:

$$\ln I(s) = \ln I(0) - s^2 R_g^2 / 3, \quad (2)$$

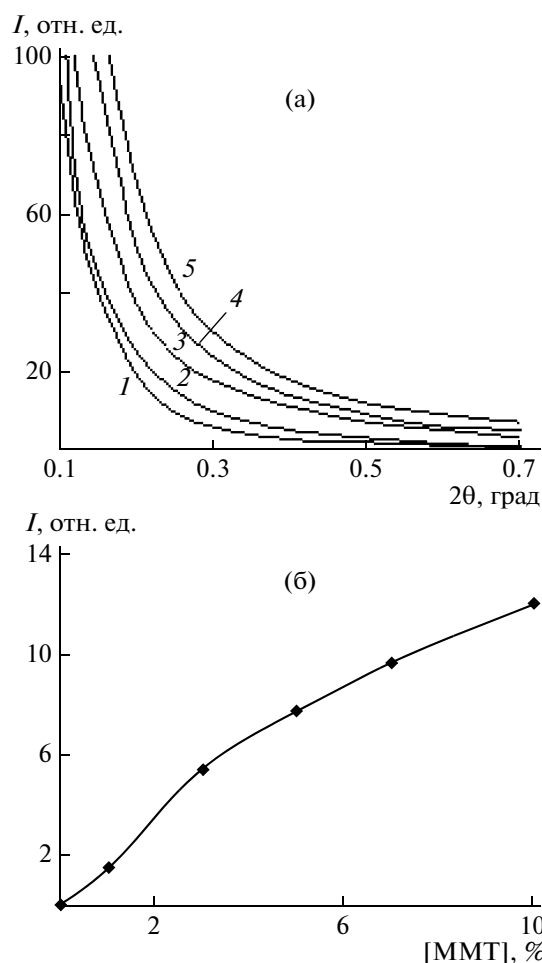


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (а) и зависимость интегральной интенсивности рассеяния от содержания ММТ (б) для МЦ (1) и пленочных композитов, содержащих 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 10% ММТ (5).

где I – интенсивность рассеяния, $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ – длина волны, θ – угол рассеяния.

На рис. 4б приведен график зависимости $I(s)$ в координатах Гинье ($\ln I - s^2$). Как видно, кривая в широком диапазоне значений s^2 хорошо аппроксимируется линейной зависимостью, что позволяет корректно определить радиус инерции. Предполагая, что частицы Ag имеют форму шара, можно определить их средний размер R по формуле

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad (3)$$

Проведенный расчет показал, что средний размер частиц Ag в композите на основе МЦ составляет $R = 30 \pm 5$ нм. Значение размера рассеивающих центров хорошо согласуется с данными, полученными на основе большеугловых рентгеновских измерений.

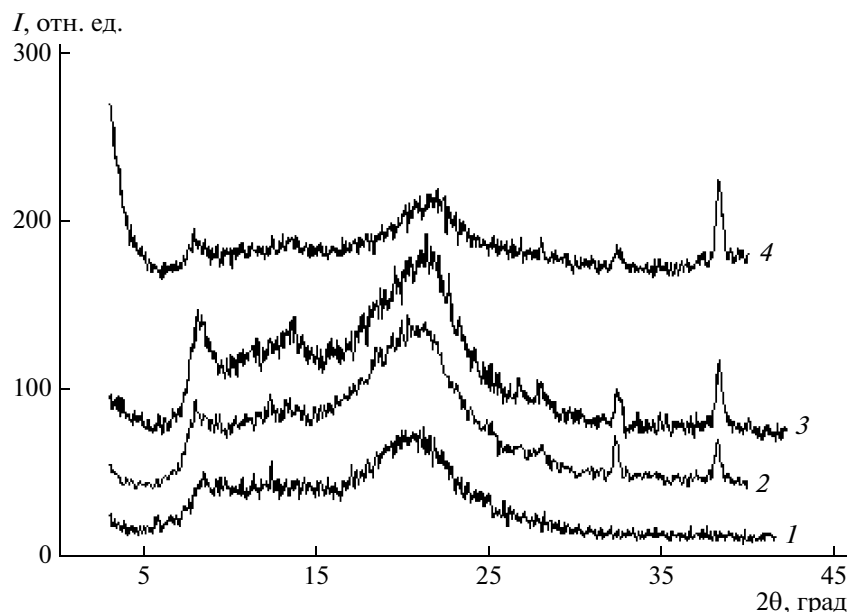


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы пленочных композитов, содержащих 1 (1), 10 (2), 20 (3) и 50% полиэтиленгликоля (4).

Значения модуля упругости E , предела пластичности $\sigma_{п}$, разрывного напряжения $\sigma_{р}$, а также деформации при разрушении $\epsilon_{р}$ для пленочных композитов на основе МЦ и ММТ представлены в табл. 1. Введение в полимерную матрицу наночастиц ММТ в концентрации до 7 мас. % повышает величины E и $\sigma_{п}$ при незначительном сни-

жении $\sigma_{р}$ и $\epsilon_{р}$. Сохранение деформационных свойств пленочного материала при одновременном существенном росте модуля упругости свидетельствует о достаточно равномерном диспергировании наночастиц в объеме полимерной матрицы. Данные РСА подтверждаются результатами механических испытаний пленочных образцов МЦ–ММТ.

Таблица 1. Свойства композитных пленок МЦ–ММТ

[ММТ], мас. %	E , ГПа	$\sigma_{п}$, МПа	$\sigma_{р}$, МПа	$\epsilon_{р}$, %	T_c , °C	T_1 , °C
0	4.05 ± 0.03	85 ± 3.0	172 ± 5.0	30 ± 3.0	203 ± 2.0	304 ± 3.0
1	4.37 ± 0.03	91 ± 4.0	175 ± 5.0	32 ± 3.0	196 ± 2.0	303 ± 2.0
3	4.82 ± 0.03	96 ± 3.0	153 ± 4.0	27 ± 2.0	193 ± 3.0	306 ± 2.0
5	4.93 ± 0.04	99 ± 3.0	144 ± 3.0	19 ± 2.0	197 ± 2.0	312 ± 3.0
7	4.38 ± 0.03	108 ± 4.0	155 ± 3.0	21 ± 3.0	198 ± 3.0	317 ± 3.0
10	4.59 ± 0.04	94 ± 2.0	137 ± 4.0	22 ± 2.0	198 ± 3.0	319 ± 2.0

Таблица 2. Свойства композитных пленок МЦ–полиэтиленгликоль

Содержание полиэтиленгликоля, мас. %	E , ГПа	$\sigma_{п}$, МПа	$\sigma_{р}$, МПа	$\epsilon_{р}$, %	T_c , °C
0	4.11 ± 0.03	90 ± 4.0	175 ± 5.0	41 ± 3.0	203 ± 1.0
1	4.04 ± 0.03	88 ± 5.0	170 ± 4.0	42 ± 3.0	–
5	3.81 ± 0.03	83 ± 3.0	133 ± 3.0	38 ± 3.0	–
10	3.56 ± 0.04	79 ± 4.0	138 ± 5.0	34 ± 5.0	201 ± 2.0
20	3.42 ± 0.03	77 ± 5.0	112 ± 4.0	27 ± 3.0	196 ± 2.0
30	3.53 ± 0.04	80 ± 4.0	104 ± 4.0	29 ± 4.0	194 ± 3.0
50	3.05 ± 0.04	70 ± 5.0	71 ± 5.0	10 ± 2.0	184 ± 2.0

Как видно из табл. 1, практически неизменной остается температура стеклования композитов T_c , определенная по температуре максимума модуля потерь E'' . Температура начала разложения T_1 композитных пленок на основе МЦ и ММТ возрастает при увеличении содержания наполнителя.

Рост механических характеристик и термостойкости композитов связан как с кристаллизацией полимерной матрицы, так и с армирующим эффектом наполнителя. Частицы ММТ, имеющие плоскую конфигурацию и большое осевое отношение (>100), являются усиливающим матрицу полимера компонентом и повышают механические показатели пленочного композита.

В работе [17] показано, что введение в матрицу МЦ до 20 мас. % повииаргола не приводит к существенному ухудшению прочностных характеристик пленок. В настоящей работе интервал исследованных концентраций наполнителя расширен до 50%. В табл. 2 приведены физико-механические характеристики полученных нанокompозитов.

Видно, что пленки с содержанием повииаргола до 30 мас. % имеют высокое разрывное удлинение и удовлетворительные прочностные характеристики. При большем содержании повииаргола резко снижаются прочность и разрывное удлинение пленок.

Проведенные исследования показали, что композитные пленки на основе МЦ и повииаргола характеризуются удовлетворительными механическими свойствами. В отличие от повииаргола эти композиты обладают пленкообразующими свойствами, причем пленки достаточно эластичны, значения их разрывного напряжения сопоставимы с таковыми для пленок на основе МЦ и композитов, содержащих ММТ. При увеличении содержания повииаргола в матрице МЦ модуль упругости и прочность уменьшаются, что обусловлено наличием большого количества ПВП, имеющего аморфную структуру и существенно меньшую молекулярную массу, чем МЦ. Кроме того, сферические или близкие к ним по форме частицы серебра не могут являться армирующим компонентом.

Результаты ДМА пленочных образцов МЦ с добавкой повииаргола указывают на то, что максимум модуля потерь E'' с увеличением концентрации наполнителя в смеси смещается в сторону низких температур. Указанное смещение означает, что температура стеклования T_c пленочных образцов МЦ–повииаргол снижается, что обусловлено в первую очередь пластифицирующим влиянием низкомолекулярного ПВП. Важно отметить, что хотя смещение T_c происходит последовательно с ростом концентрации наполнителя, мы не наблюдаем при этом разделение “пи-

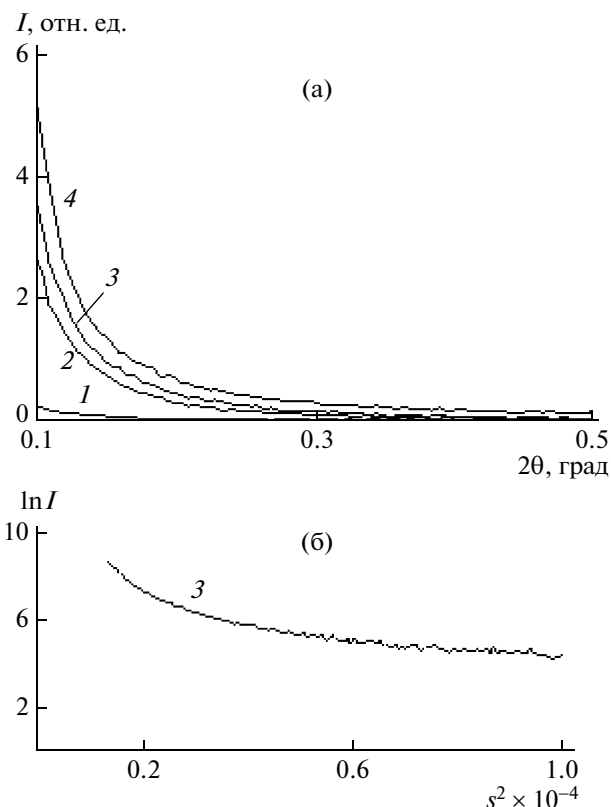


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния в координатах $I-\theta$ (а) и координатах Гинье (б) для МЦ (1) и композитов, содержащих 10 (2), 20 (3) и 50% повииаргола (4).

ков стеклования”, характерное для термодинамически несовместимых полимеров. Результаты ДМА в данном случае свидетельствуют в пользу хорошей совместимости МЦ и ПВП без выпадения последнего в отдельную фазу.

Авторы выражают благодарность Ю.Г. Сантурян (ИВС РАН) за предоставленные образцы повииаргола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Liu Zh., Yu Ju., Hu Z. // J. Macromolec. Sci., Phys. 2008. V. 47. P. 392.
2. Ray S., Bousmina M. // Progr. Mater. Sci. 2005. V. 50. P. 962.
3. Tang Ch., Chen N., Zhang Q., Wang K., Fu Q., Zhang X. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 124.
4. Tang Ch., Xiang L., Su Ju., Wang K., Yang Ch., Zhang Q., Fu Q. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 3876.
5. Kampeerappun P., Ahtong D., Pentrakoon D., Srikulkit K. // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. P. 155.
6. Wang R.H., Hu Zh.G., Liu Yu., Lu H., Fei B., Szeto Ya.Sh., Chan W.L., Tao X.M., Xin J.H. // Biomacromolecules. 2006. № 7. P. 2719.

7. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф., Сантурян Ю.Г., Афиногенов Г.Е., Пашикова З.А., Прохода Е.Ф., Будникова Т.И. Пат. 2088234. Россия // Б.И. 1997. № 24. С. 233.
8. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2001. Т. 243. № 2. С. 497.
9. Панарин Е.Ф. // Биологически активные наносистемы. Инновации. 2008. № 6. С. 50.
10. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично-замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем частичного сшивания. М.: Наука, 1988.
11. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D.R. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 1574.
12. Ray S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539.
13. Smirnova V.E., Gofman I.V., Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Shumakov A.N., Didenko A.L., Svetlichnyi V.M., Wachtel E., Shechter R., Harel H., Marom G. // Polym. Eng. Sci. 2009. V. 49. P. 217.
14. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1969.
15. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1952.
16. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
17. Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Гофман И.В., Абалов И.В., Калюжная Л.М., Бочек А.М., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 1. С. 105.