

Том 53, Номер 12

ISSN 0507-5475

Декабрь 2011



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А и Серия Б

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



“НАУКА”

УДК 541.64:532.73:547.458.82

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДОБАВКАМИ НАНОЧАСТИЦ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

© 2011 г. А. М. Бочек*, Н. М. Забивалова*, В. Е. Юдин*, И. В. Гофман*,
В. К. Лаврентьев*, Б. З. Волчек*, Е. Н. Власова*, И. В. Абалов*,
Н. Г. Брусиловская**, И. И. Осовская**

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

** Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

Поступила в редакцию 21.03.2011 г.

Принята в печать 03.08.2011 г.

Изучены реологические свойства водных растворов карбоксиметилцеллюлозы с добавками наночастиц очищенного монтмориллонита и бентонита. Вязкость растворов смесей снижается при введении в них 1 мас. % наночастиц. Методом рентгеновской дифракции установлено, что наночастицы в пленках находятся в эксфолированном состоянии. На основании анализа Фурье-ИК-спектров композитных пленок показано, что наблюдается смещение полосы поглощения групп Si—O. Это может быть обусловлено как изменением диэлектрической проницаемости окружающей нанопластины среды, так и образованием водородных связей между группами Si—O и функциональными группами эфира целлюлозы. Обнаружено, что количество введенных наночастиц влияет на деформационно-прочностные характеристики пленок, полученных из исследованных систем.

В настоящее время повышенный интерес вызывают самоассоциированные полимерные системы на основе возобновляемых природных полимеров, которые являются экологически безвредными и биodeградируемыми [1–3]. Из простых эфиров целлюлозы, содержащих ионные группы, широкое применение нашла карбоксиметилцеллюлоза, которая выпускается в виде натриевой соли (Na-КМЦ). Расширения функциональных свойств эфиров целлюлозы можно достичь путем их дальнейшей химической модификации [4–7] или совмещения с другими природными и синтетическими полимерами в общем растворителе [8–10].

В последнее десятилетие интенсивно изучаются свойства полимерных композитов с добавками частиц наноразмерного уровня [11–13]. Введение наночастиц в полимерную матрицу часто приводит к существенному повышению механических свойств композиционных изделий, изменению барьерных свойств и т.п. Обычно после получения полимерных нанокомпозитов исследуют их структурную организацию, механические свойства и т.п. [14–19]. В случае полимерных нанокомпозитов на основе полисахаридов чаще всего первой стадией является приготовление раство-

ров полимера и суспензии наночастиц и последующее их смешение. Это обусловлено тем, что полисахариды перерабатываются с помощью “растворных” технологий.

Исследованию закономерностей изменения реологических свойств растворов полисахаридов в зависимости от количества введенных в них наночастиц не уделялось должного внимания, хотя свойства получаемых пленок и волокон определяются именно предысторией полимеров и их смесей в растворах. Примеры неожиданного изменения реологических свойств расплавов полимеров с добавкой наночастиц приведены в работе [20].

Реологические свойства смесей полисахаридов с монтмориллонитом (ММТ) и структурная организация наночастиц в полимерной пленке во многом зависят от предварительной обработки ММТ в процессе получения суспензии, которую затем и вводят в раствор полимера. В работе [21] были изучены реологические свойства суспензий ММТ с добавками Na-КМЦ, ксантановой камеди и додецилсульфата натрия. Но наночастицы ММТ при этом изначально не были в эксфолированном состоянии. В другой работе ММТ предварительно диспергировали в воде с помощью ультразвука, после чего наночастицы в эксфолированном и интеркалированном состоянии вво-

E-mail: bochek@hq.macro.ru (Бочек Александр Михайлович).

дили в раствор Na-КМЦ для получения модифицированного ММТ, который затем использовали при синтезе супервлагоабсорбента на основе акриламида [22]. Структурная организация наночастиц ММТ в полученных композитах оказалась различной, чего и следовало ожидать. Подобная закономерность наблюдается при введении суспензии ММТ в растворы хитозана. В работе [23] показано, что макромолекулы полимера не разрушают слоистую структуру ММТ. Авторы цитируемой работы предполагают, что взаимодействие макромолекул хитозана с микрочастицами ММТ происходит на их поверхности. Были получены также нанокомпозиты хитозана с интеркалированными частицами ММТ [18, 24]. Общим в указанных работах является отсутствие предварительной обработки ультразвуком дисперсии ММТ, которую затем вводили в растворы хитозана. В результате трудно предполагать, в каком состоянии находились частицы ММТ в исходной суспензии. Перечисленные примеры наглядно показывают важность стандартизации процесса приготовления исходной суспензии наночастиц ММТ.

В этой связи представляет научный и практический интерес комплексное изучение закономерностей изменения свойств композитов от реологических свойств растворов смесей до структурной организации и прочностных характеристик полученных из растворов пленок.

Цель настоящей работы — исследование реологических свойств водных растворов Na-КМЦ, содержащих природные алюмосиликатные наночастицы чистого ММТ и бентонита, предварительно диспергированные в воде с помощью ультразвука, формование нанокомпозитов из этих растворов и изучение физико-механических характеристик полученных пленок и их структурной организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы пленочного материала использовали промышленный образец Na-КМЦ со степенью замещения, равной 0.46, и $M = 9.2 \times 10^4$ (степень полимеризации, определенная вискозиметрическим методом, составляет 460). Na-КМЦ предварительно отмывали от примесей горячим 70%-ным водным раствором изопропанола в аппарате Сокслетта.

Наполнителями служили чистый ММТ фирмы “Southern Clay Products, Inc.” (США) и бентонитовая глина Таганского месторождения (Казахстан). Бентонит был предварительно размолот и отфракционирован. Использовали фракцию с размером частиц 0.05–0.15 мкм.

ММТ и бентонит предварительно заливали дистиллированной водой и перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 ч, после чего

диспергировали в течение 0.5 ч на ультразвуковой установке ИЛ 100-6 (Россия).

Растворы смесей полимера с наночастицами готовили двумя способами. По первому способу смешивали 3%-ный раствор Na-КМЦ и 3%-ную суспензию ММТ в заданных пропорциях. Перемешивание смесей проводили в течение 5 ч. По второму способу к растворам Na-КМЦ добавляли расчетное количество концентрированной суспензии наночастиц (6%-ная суспензия ММТ) с последующим разбавлением до одинаковой (2.5%-ной) концентрации полимера. При использовании бентонита к раствору полимера добавляли 7%-ную суспензию наночастиц с последующим разбавлением до 1.5%-ных растворов по концентрации Na-КМЦ. Концентрация наночастиц в композициях выражена в процентах от массы полимера.

Реологические свойства концентрированных растворов исследовали с помощью ротационного вискозиметра “Реотест 2.1” с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжений сдвига 3–600 Па.

Пленки из водных растворов смесей получали методом сухого формования с помощью плоской лабораторной фильеры с регулируемым зазором путем нанесения раствора на стеклянные пластины при 20 и последующей сушки при 25°C. Испарение растворителя происходило в течение 4 суток.

Механические характеристики композиционных пленок изучали при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (“UTStestsysteme”, Германия). Механические испытания проводили на образцах пленок толщиной 15–20 мкм в форме полос с взаимно параллельными краями (качество края и отсутствие краевых дефектов контролировали с помощью оптического микроскопа) шириной 2 мм и длиной рабочей части 30 мм. Растяжение образцов осуществляли со скоростью 20 мм/мин (100% начальной длины образца/мин). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, по результатам испытаний определяли величины модуля упругости E , предела вынужденной эластичности σ_b , прочности σ_p и предельной деформации до разрушения ϵ_p .

Температуру стеклования пленок T_g находили термомеханическим методом на установке УМИВ-3 в режиме нагрева образца со скоростью 5 град/мин при постоянной растягивающей нагрузке 0.5 МПа.

Для изучения структурной организации композитов использовали методы рентгеноструктурного анализа и Фурье-ИК-спектроскопии. Фурье-ИК-спектры пленок снимали на спектрометре “Vertex-70” фирмы “Bruker” с примени-

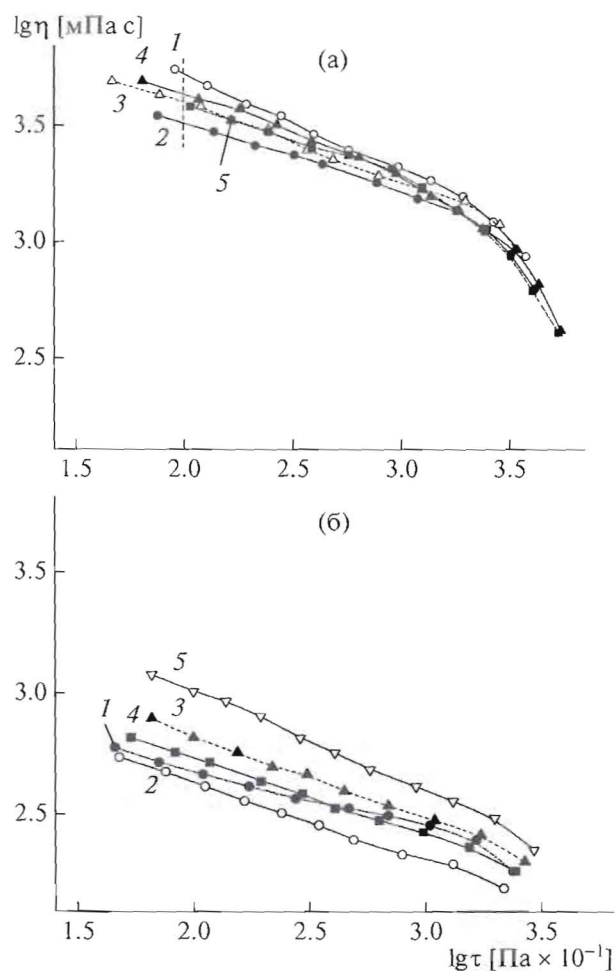


Рис. 1. Кривые течения растворов Na-КМЦ (1) и Na-КМЦ с добавками ММТ (2–5) при 20°C, приготовленных по первому (а) и второму (б) способам. Содержание ММТ 1 (2), 5 (3), 7 (4), 10 мас. % (5) (а) и 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 мас. % (5) (б).

ем микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения "Pike". Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке "Дрон-2.0". Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок толщиной 1–2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кривые течения растворов смесей Na-КМЦ с ММТ, приготовленных двумя способами. Они представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей. Видно, что введение в раствор полимера наночастиц ММТ в изученном интервале составов вызывает незначительное снижение, а затем повышение вязкости систем (сравнивали результаты измерений при $\lg \tau = 2.0$) и изменение угла на-

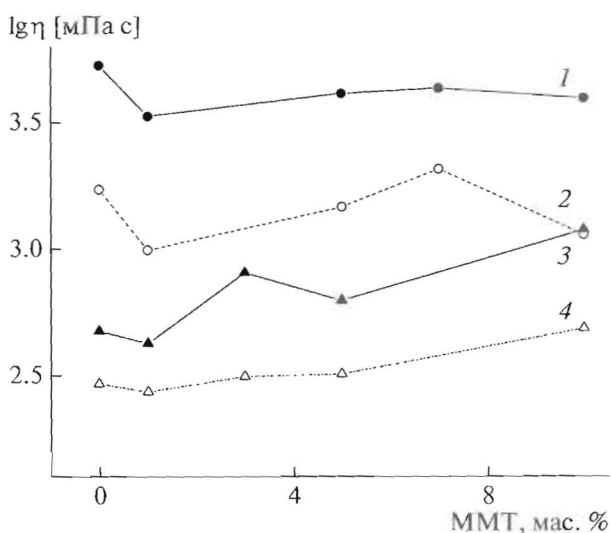


Рис. 2. Зависимость вязкости водных растворов смесей Na-КМЦ от содержания в них ММТ, полученных по первому (1, 2) и второму (3, 4) способам при 20 (1, 3) и 40°C (2, 4). $\lg \tau = 2.0$.

клона кривых течения, что указывает на изменение степени структурирования систем. В случае растворов, приготовленных по второму способу (рис. 1б), форма кривых фактически остается прежней. Наблюдается только изменение вязкости.

Из рис. 2 видна общая тенденция изменения вязкости от концентрации ММТ в растворах, приготовленных двумя способами: снижение вязкости при содержании ММТ 1% и затем ее ожидаемое повышение по мере увеличения концентрации минерального наполнителя. Такой вид зависимости вязкости от содержания наночастиц указывает на перестройку структуры раствора полимерного композита. Падение вязкости растворов смесей, приготовленных по первому способу, при концентрации ММТ больше 7% (рис. 2, кривые 1 и 2) обусловлено эффектом разбавления полимера. Для подтверждения высказанного предположения были изучены растворы смесей Na-КМЦ с ММТ, приготовленные по второму способу, при котором концентрация полимера остается постоянной. Видно, что наблюдается снижение вязкости в области малых добавок ММТ и отсутствует падение вязкости при концентрации наночастиц больше 7% (рис. 2, кривые 3 и 4).

Введение малых количеств ММТ нарушает структуру раствора Na-КМЦ, вследствие чего происходит уменьшение вязкости. Падение вязкости растворов и расплавов смесей полимеров с небольшим содержанием наночастиц наблюдали и для других систем [20, 25]. Снижение вязкости авторы опубликованных работ объясняют адсорбцией определенной доли макромолекул

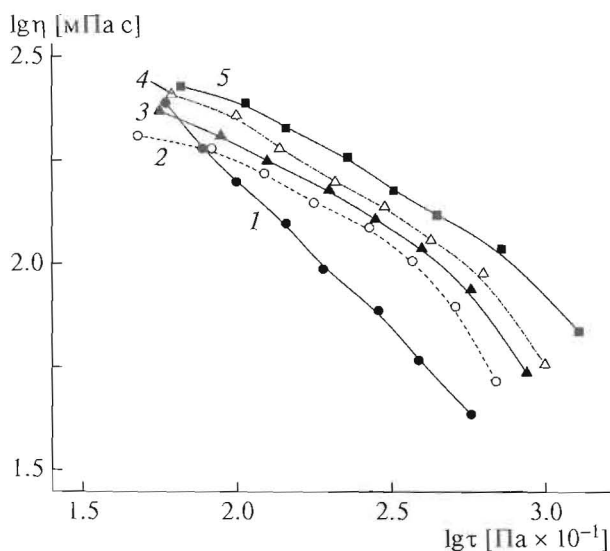


Рис. 3. Кривые течения при 20°C 1.5%-ных водных растворов Na-КМЦ (1) и смесей Na-КМЦ с 2 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 мас. % бентонита (5). Смесии приготовлены по второму способу.

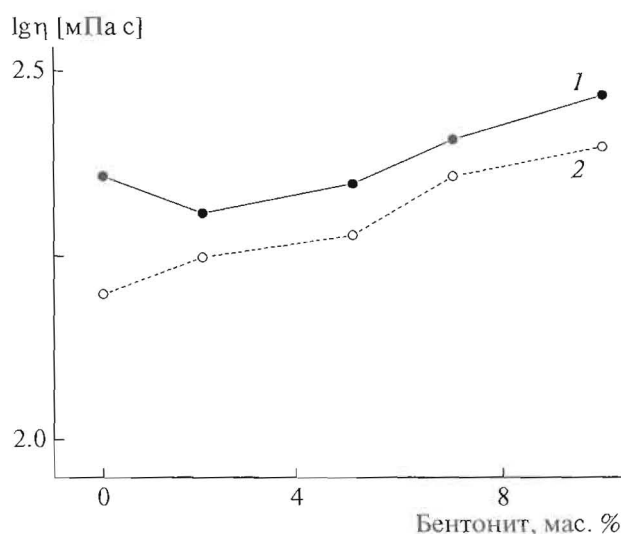


Рис. 4. Зависимости вязкости 1.5%-ных водных растворов Na-КМЦ при 20°C от содержания в них бентонита при $\lg \tau = 1.8$ (1) и 2.0 (2).

полимера на поверхности наночастиц, что приводит к уменьшению средней плотности сетки зацеплений макромолекул в растворе, скольжению покрытых макромолекулами частиц в полимерной матрице в потоке и т.п. [25]. Следует отметить, что необходимо учитывать и изменение морфологии раствора полимера, содержащего наночастицы, при варьировании скорости и напряжения сдвига, в результате чего вязкость системы также может снижаться [20]. При более высоких концентрациях ММТ вязкость растет, что обусловлено увеличением концентрации наполнителя и возможным усилением взаимодействий между функциональными группами поверхности нанопластин и макромолекул полимера.

Аналогичные закономерности характерны и для растворов Na-КМЦ с добавками бентонита, приготовленных по второму способу (рис. 3 и 4). Введение бентонита в раствор Na-КМЦ привело к изменению формы кривых течения: растворы стали менее структурированными (вязкость в меньшей степени зависит от напряжения сдвига). На рис. 4 видно, что обсуждаемый эффект снижения вязкости смесей в области малых добавок наночастиц в зависимости от напряжения сдвига (или скорости сдвига), при котором проводится сравнение вязкости растворов смесей, может и не наблюдаться. Но общей закономерностью для растворов Na-КМЦ с добавками ММТ и бентонита является увеличение вязкости при введении минерального наполнителя в количестве больше 2%.

На наш взгляд, снижение вязкости растворов смесей Na-КМЦ–ММТ и Na-КМЦ–бентонит в

области малых добавок наночастиц (1–2% от массы полимера) обусловлено в первую очередь нарушением структуры раствора полимера — разрушением пространственной системы водородных связей, характерной для водного раствора Na-КМЦ. Не стоит исключать и изменение средней плотности сетки зацеплений макромолекул в растворе вследствие адсорбции определенной части макроцепей на поверхности нанопластин ММТ и бентонита. Но количество наночастиц относительно невелико. Поэтому даже адсорбция определенной части макромолекул полимера на поверхности нанопластин не может приводить к такому существенному снижению вязкости систем.

Из изученных растворов методом сухого формования были получены пленки и изучена их структурная организация и деформационно-прочностные характеристики. На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок Na-КМЦ с ММТ в области широких и малых углов. Рефлексы при $2\theta = 12.0^\circ$ и 21.8° на дифрактограмме Na-КМЦ относятся к плоскостям [110] и [020], характерным для гидратцеллюлозы и ее производных (рис. 5а) [2]. ММТ в исходном состоянии представляет собой микрочастицы, содержащие пакеты базисных алюмосиликатных плоскостей, расстояние между которыми $d = 1.25$ нм. На дифрактограмме ММТ это расстояние отражает рефлекс плоскости 001 при угле $2\theta \sim 7.5^\circ$ (рис. 5а, кривая 5) [11–13]. Отсутствие рефлекса на рентгенодифрактограмме Na-КМЦ в области углов 2θ меньше 10° позволяет надежно регистрировать изменения структурной организации ММТ в композиционных пленках эфир целлюлозы–наночастицы. В композиционных пленках

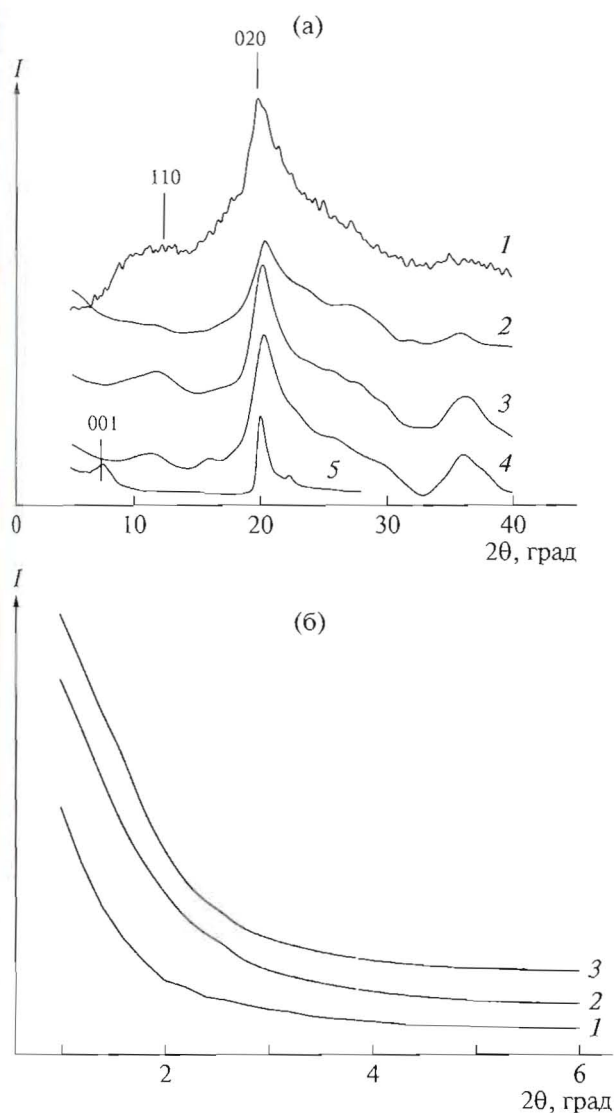


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы пленок Na-КМЦ и композитов Na-КМЦ–ММТ в области широких (а) и малых (б) углов (растворы приготовлены по второму способу). а: 1 – Na-КМЦ, 2–4 – пленки Na-КМЦ с добавкой 1 (2), 7 (3), 10 мас. % ММТ (4), 5 – чистый ММТ; б: 1 – ММТ; 2, 3 – пленки Na-КМЦ с 7 (2) и 10 мас. % ММТ (3).

этого рефлекса нет. Также не наблюдается рефлексов и в области малых углов (рис. 5б). Это указывает на то, что наночастицы ММТ в композитах находятся в эксфолиированном состоянии.

Подобные исследования были проведены и с композиционными пленками Na-КМЦ–бентонит (рис. 6а и 6б). В бентонитовых глинах кроме ММТ присутствуют другие минеральные частицы [26], вследствие чего расстояние между пластинами может быть больше. В результате рефлекс плоскости 001 смещается в сторону меньших значений угла 2θ . В нашем случае

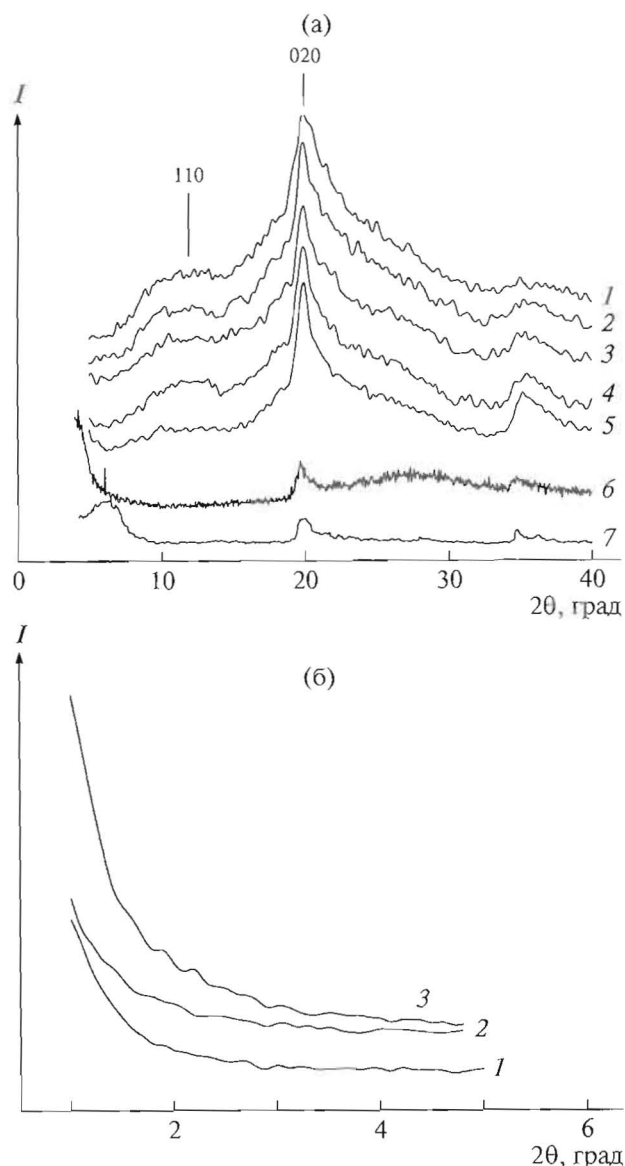


Рис. 6. Рентгенодифрактограммы пленок Na-КМЦ и композитов Na-КМЦ–бентонит в области широких (а) и малых (б) углов, полученных из 1.5%-ных растворов (растворы приготовлены по второму способу). а: 1 – Na-КМЦ, 2–6 – Na-КМЦ с добавкой 2 (2), 5 (3), 7 (4), 10 мас. % бентонита (5), геля бентонита в воде (7 мас. %) (6), 7 – бентонит; б: Na-КМЦ с добавкой 5 (1), 7 (2) и 10 мас. % бентонита (3).

наблюдается рефлекс плоскости 001 с максимумом при $2\theta = 6.0^\circ$. Через 0.5 ч обработки ультразвуком 7%-ной суспензии бентонита в воде образуется стабильный во времени гель (рис. 6а, кривая 7). Полученный гель хранился при 10°C в течение 3 месяцев без видимых изменений свойств: рентгенодифрактограммы геля после его приготовления и через 3 месяца оказались идентичными. Отсутствие на рентгенодифрактограмме геля рефлекса плоскости 001 свидетельствует о

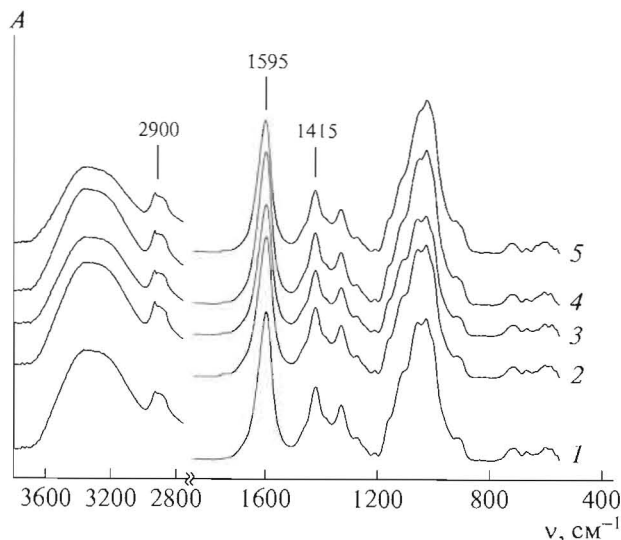


Рис. 7. Фурье-ИК-спектры Na-КМЦ (1) и Na-КМЦ с 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 мас. % ММТ (5).

том, что микрочастицы глины диспергированы до элементарных пластин, и ближнего порядка не наблюдается, т.е. произошла эксфолиация наночастиц бентонита. Данные рентгеновского рассеяния композиционных пленок в области малых углов (рис. 6б) указывают на тот факт, что, как и в случае композитов Na-КМЦ-ММТ, наночастицы бентонитовой глины в пленках находятся в эксфолиированном состоянии. Следует отметить, что на рентгенодифрактограммах композитов присутствуют характерные для эфира целлюлозы рефлексы при углах $2\theta = 12.0^\circ$ и 21.8° .

С целью выяснения механизма взаимодействия макромолекул полимера с ММТ были сняты Фурье-ИК-спектры композиционных пленок (рис. 7). Ввиду значительной толщины исследуемых пленок (15–20 мкм) был применен метод ИК-спектроскопии НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с глубиной проникновения 2.0–2.5 мкм. Предварительно поверхность образцов пленок была изучена методом оптической микроскопии с двух сторон, и различий на поверхности пленок не было обнаружено. Для полноты картины были сняты ИК-спектры НПВО с двух сторон пленок. Поскольку в ИК-спектрах поверхностей с обеих сторон наблюдается пропорциональное увеличение интенсивности полосы поглощения Si–O с ростом концентрации ММТ, можно полагать, что содержание минерального наполнителя на поверхности и в объеме пленок одинаково.

В ИК-спектре Na-КМЦ присутствуют полосы поглощения при 1590 и 1410 см^{-1} , соответствующие антисимметричным и симметричным колебаниям ионизированных карбоксильных групп COO^- , при 2900 см^{-1} , относящаяся к группам

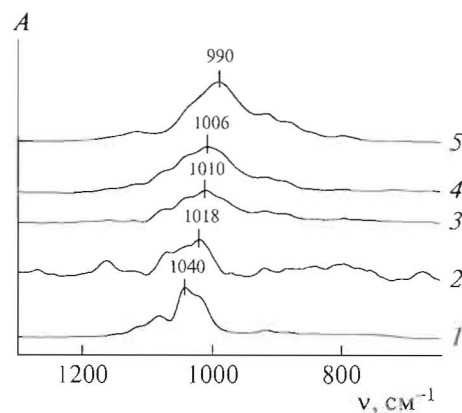


Рис. 8. Разностные ИК-спектры геля ММТ (наночастицы в эксфолиированном состоянии) (1), пленок Na-КМЦ с 1 (2), 5 (3), 10 мас. % ММТ (4) и исходного ММТ (5).

CH_2 и CH , а также размытая полоса в области 3200–3600 см^{-1} , отвечающая гидроксильным группам целлюлозы и ее производных [27]. В исходном ММТ, имеющем слоистую структуру, наблюдается полоса поглощения групп Si–O в области 950–1050 см^{-1} [28]. В нашем случае имеется полоса поглощения при 990 см^{-1} (рис. 8, кривая 5), но она перекрывается широкой и интенсивной полосой поглощения Na-КМЦ в области 900–1100 см^{-1} (рис. 7). Поэтому были измерены разностные спектры путем вычитания из ИК-спектров Na-КМЦ с добавками ММТ спектра чистой Na-КМЦ (рис. 8, кривые 2–4). Для сравнения был получен разностный ИК-спектр геля ММТ (наночастицы находятся в эксфолиированном состоянии) путем вычитания из ИК-спектра геля ММТ спектра воды (рис. 8, кривая 1). В эксфолиированном состоянии (в геле) эта полоса сдвинута в сторону более высоких частот (1040 см^{-1}).

Такой сдвиг можно объяснить по крайней мере двумя причинами. С одной стороны, уменьшением энергии взаимодействия между группами Si–O вследствие их сольватации молекулами воды, приводящего к эксфолиированному состоянию нанопластин. С другой стороны, сдвиг полосы поглощения групп Si–O может быть обусловлен изменением диэлектрической проницаемости межслоевого пространства ММТ [28]. В композиционных пленках также возможно взаимодействие групп Si–O с OH-группами Na-КМЦ через образование водородных связей. В работе [18] показано, что в композитах хитозан-ММТ наблюдаются взаимодействия с поверхностью нанопластин положительно заряженных аминогрупп $-\text{NH}_3^+$ (электрохимическое взаимодействие), а также групп OH полисахарида через водородную связь.

Деформационно-прочностные характеристики и величины T_c композиционных пленок Na-КМЦ с ММТ

Содержание ММТ, мас. %	E , ГПа	$E/E_{\text{Na-КМЦ}}$	σ_b , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °C
—	5.61 ± 0.15	1	109 ± 2	153 ± 7	17 ± 2	244
1	5.60 ± 0.11	1	107 ± 2	128 ± 2	11 ± 2	245
3	5.83 ± 0.18	1.04	112 ± 3	135 ± 10	12 ± 1	256
5	6.74 ± 0.33	1.20	127 ± 6	162 ± 8	11 ± 2	255
7	7.96 ± 0.31	1.42	138 ± 4	158 ± 5	6 ± 1	246
10	7.33 ± 0.27	1.31	130 ± 2	142 ± 2	3.1 ± 0.2	246

Видно, что по мере увеличения концентрации ММТ в пленках происходит постепенное смещение полосы поглощения групп Si—O в сторону частоты, характерной для слоистой структуры наночастиц. Данные рентгенодифрактометрии в области малых углов (рис. 5б) не зафиксировали каких-либо изменений в отношении структурной организации нанопластин. До содержания наночастиц в композиционных пленках 10 мас. % они находятся в эксфолированном состоянии.

Полагаем, что постепенное смещение полосы поглощения групп Si—O в сторону низких частот отражает тенденцию усиления их взаимодействия и приближения к концентрации наночастиц в полимерной матрице, при которой одна часть нанопластин будет иметь слоистую структуру, а другая — находиться в эксфолированном состоянии.

В таблице представлены результаты изучения механических характеристик композиционных пленок и их температуры стеклования. Видно, что увеличение концентрации ММТ в полимере в диапазоне 3–7 мас. % вызывает последовательный рост жесткости материала — величин E и σ_b . Дальнейшее повышение концентрации ММТ (до 10 мас. %) приводит к некоторому снижению модуля упругости и предела вынужденной эластичности. Это связано с увеличением количества дефектов в полимерной пленке. Такие эффекты известны в научной литературе. Их многократно наблюдали при введении различных наночастиц в полиимидные матрицы и объясняли процессами их агрегации при повышенных концентрациях [29–31]. Столь же типичен для наноконпозиционных полимерных материалов наблюдаемый в данной работе эффект последовательного снижения величины ε_p пленок при росте концентрации ММТ (таблица). Нужно отметить, что по сравнению с литературными данными о свой-

ствах пленок наноконпозиций различных полимеров с ММТ [29–32] в нашем случае имеет место ускоренный процесс снижения деформируемости материала при повышении концентрации ММТ, а значения E и σ_b достигают максимума уже при весьма низких концентрациях наночастиц (обычно это происходит при их концентрации от 10 до 15 мас. %).

Возможно, перечисленные особенности механического поведения исследуемых наноконпозиционных пленок связаны со спецификой процесса введения ММТ в матричный полимер, использованного в нашей работе. Действительно, поскольку ММТ вводили в водорастворимый полимер, не было необходимости использовать предварительно интеркалированный органическими веществами ММТ, как это делается в большинстве случаев.

Можно полагать, что именно данное обстоятельство определяет повышенную тенденцию наноплоскостей ММТ к агрегации и соответственно отмеченные выше особенности механических характеристик исследуемых пленок.

Зависимости прочности пленок от концентрации ММТ носят сложный характер, поскольку их прочностные характеристики определяются действием двух факторов — жесткости материала и его деформируемостью. Увеличение модуля упругости и предела вынужденной эластичности ведет к росту значения σ_p , в то время как снижение предельной деформации по мере повышения концентрации ММТ в пленке вызывает соответствующее снижение σ_p . В результате ни для одной из полученных композиционных пленок не удалось достичь заметного эффекта повышения прочности.

Анализ температур стеклования полученных пленочных материалов не продемонстрировал выраженных тенденций изменения величины T_c с

повышением содержания ММТ в материале. Можно отметить лишь слабый (в пределах 10–12°C) рост T_g при увеличении количества ММТ до 3–5 мас. % с последующим снижением этой величины при дальнейшем повышении концентрации ММТ. В целом же можно утверждать, что температуры стеклования всех исследованных образцов лежат в интервале $250 \pm 6^\circ\text{C}$.

Таким образом, в результате исследования реологических свойств растворов КМЦ с добавками наночастиц ММТ и бентонита показано, что в области малых (1–2% от массы полимера) добавок вязкость систем уменьшается. Наблюдаемый эффект объясняется нарушением пространственной системы водородных связей, существующей в растворах полимера, и возможным изменением сетки зацеплений макромолекул в растворе, обусловленным адсорбцией определенной части макроцепей на поверхности нанопластины. В полученных композиционных пленках нанопластины ММТ и бентонита находятся в экфолированном состоянии.

В Фурье-ИК-спектрах однократно нарушенного полного внутреннего отражения прослеживается тенденция смещения полосы поглощения групп Si–O от 1040 до 990 см^{-1} по мере увеличения концентрации ММТ в композиционных пленках. Такая закономерность может быть обусловлена как изменением диэлектрической проницаемости окружающей нанопластины среды, так и образованием водородных связей между группами Si–O и функциональными группами (ОН-группами) эфира целлюлозы.

Введение ММТ в матрицу Na-КМЦ в количестве до 7 мас. % приводит к повышению модуля упругости E и предела вынужденной эластичности полученных пленок. При более высоких концентрациях ММТ наблюдается снижение модуля упругости E и предела вынужденной эластичности σ_b , что указывает на начало процесса агрегации наночастиц в полимерной матрице. Приближение к “критической” концентрации наночастиц, выше которой может происходить их агрегация, регистрируется с помощью ИК-спектров (по сдвигу полосы поглощения групп Si–O в сторону низких частот). Однако в изученном интервале составов количество агрегированных наночастиц невелико, вследствие чего изменения структурной организации нанопластин (появление слоистых структур) по данным рентгеновской дифракции в области малых и больших углов не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочек А.М. // Химические волокна. 2008. № 3. С. 18.
2. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
3. Koschella A., Fenn D., Illy N., Heinze T. // *Macromol. Symp.* 2006. V. 244. P. 59.
4. El-Molla M.M., El-Halwagy A.A., El-Sayad H.S. // *Adv. Polym. Technol.* 2001. V. 20. № 4. P. 296.
5. Забивалова Н.М., Бочек А.М., Власова Е.Н., Волчек Б.З. // *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80. № 2. С. 301.
6. Volkert B., Wagenknecht W. // *Macromol. Symp.* 2008. V. 262. P. 97.
7. Chang Ch., Duan B., Cai J., Zhang L. // *Eur. Polym. J.* 2010. V. 46. № 1. P. 92.
8. Князева Т.Е., Мясникова И.Б., Медведева В.В., Семчиков Ю.Д. // *Высокомолек. соед. Б.* 2006. Т. 48. № 5. С. 864.
9. Симанович И.Е., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г. // *Журн. прикл. химии.* 1991. Т. 64. № 3. С. 626.
10. Бочек А.М., Nishiyama Sh., Забивалова Н.М., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Полторацкий Г.М., Панарин Е.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 2010. Т. 52. № 8. С. 1379.
11. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // *Успехи химии.* 2009. Т. 78. № 9. С. 867.
12. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q. (Max), Paul D.R. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. V. 5. № 10. P. 1574.
13. Ray S.S., Bousmina M. // *Progr. Mater. Sci.* 2005. V. 50. № 8. P. 962.
14. Озерин А.Н., Перов Н.С., Зеленецкий А.Н., Аконова Т.А., Озерина Л.А., Кечекьян А.С., Сурин Н.М., Владимиров Л.В., Юловская В.Д. // *Рос. нанотехнологии.* 2009. Т. 4. № 5–6. С. 107.
15. Герасин В.А., Гусева М.А., Ребров А.В., Королев Ю.М., Антипов Е.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2009. Т. 51. № 3. С. 454.
16. Федотова А.В., Снежко А.Г., Сдобникова О.А., Самойлова О.Г., Смурова Т.А., Ревина А.А., Хайлова Е.Б. // *Пласт. массы.* 2009. № 7. С. 42.
17. Melle J., Moos M., Meister F. // *Macromol. Symp.* 2006. V. 244. № 1. P. 166.
18. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 20. P. 3774.
19. Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 90. № 1. P. 123.
20. Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. // *Высокомолек. соед.* 2009. Т. 51. № 11. С. 2044.
21. Benchabane A., Bekkor K. // *Rheol. Acta.* 2006. V. 45. № 4. P. 425.
22. Qiu H., Yu J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 107. № 1. P. 118.
23. Gunister E., Pestreli D., Cuneit H.U., Atici O., Gungor N. // *Carbohydr. Polymers.* 2007. V. 67. № 3. P. 358.
24. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // *Appl. Clay Sci.* 2005. V. 28. № 1–4. P. 199.

25. Yin H., Mo D., Chen D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2009. V. 47. № 10. P. 945.
26. Mostafa B.A., Assaad F.F. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 2. P. 732.
27. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983.
28. Amarasinghe P.M., Katti K.S., Katti D.R. // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 337. № 1. P. 97.
29. Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. // Mater. Sci. Eng. Rep. 2005. V. 49. № 14. P. 89.
30. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G. Jr., Connell J.W. // Polymer. 2002. V. 43. № 3. P. 813.
31. Гофман И.В., Светличный В.М., Юдин В.Е., Добродумов А.В., Диденко А.Л., Абалов И.В., Корыткова Э.Н., Егоров А.И., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 7. С. 1075.
32. Yu L., Li L., Wei'an Z., Yue'e F. // Radiat. Phys. Chem. 2004. V. 69. № 6. P. 467.