

**С. А. Алексеева^{1,2}, А. Я. Волков¹, И. С. Курьиндин¹,
М. А. Пашков³, Т. Е. Суханова¹**

¹ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

²ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

³НПП «Диффузор»

НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДИФФУЗОРОВ

В работе приведены результаты исследования кристаллической структуры, морфологии и физико-механических свойств диффузоров на основе композиционных материалов из небеленой сульфатцеллюлозы с добавками микро- и наночеллюлозы бактериальной целлюлозы. Показано, что введение добавок приводит к изменению морфологических параметров и улучшению физико-механических характеристик диффузоров.

Ключевые слова: сульфатцеллюлозные волокна, композиты, диффузоры, микрофибриллярная и наночеллюлоза бактериальной целлюлозы, структура, морфология, механические свойства.

В мировой промышленности основным материалом для производства акустических диффузоров является целлюлоза (Ц), поскольку она обладает оптимальным комплексом свойств, требуемых для возбуждения звуковых волн [1]. Диффузор — основной элемент электродинамического громкоговорителя, предназначенный для преобразования механических колебаний в колебания окружающего воздуха. На рисунке 1 приведена фотография диффузоров, произведенных в НПП «Диффузор» (Санкт-Петербург), исследованных в работе.

Обычно для изготовления диффузоров используют хвойную, лиственную либо растительную Ц и их композиции, что позволяет в процессе переработки варьировать такие свойства диффузоров как жесткость, линейность упругих характеристик при изменении нагрузки и частоты, плотность и демпфирование в широких пределах. Для увеличения жесткости диффузоров Ц наполняют углеродными, асбестовыми, стеклянными или другими типами волокон. В настоящее время интенсивно ведутся работы по использованию в качестве наполнителей микро- и нанодобавок, которые должны улучшать физико-механические и акустические свойства диффузоров на основе композиционного материала [1].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры, морфологии и физико-механических свойств диффузоров на основе композиционных материалов (бумаг) из волокон сульфатной небеленой Ц (СФА) с добавками микрофибриллярной целлюлозы (МФЦ) и наночеллюлозы бактериальной целлюлозы (НФБЦ) [3].

В работе использовали природную НФБЦ *Glucanacetobacter xylinus* (ЦГХ) [4]. Известно, что гель-пленка данной целлюлозы, полученная в процессе статического культивирования, обладает уникальными физико-механическими и сорбционными характеристиками [4,5]. Этот материал способен удерживать большое количество воды (соотношение сухая ЦГХ/вода ~ 1/100), имеет высокую внутреннюю удельную поверхность и высокую механическую прочность порядка 500 МПа. Особенностью надмолекулярной организации ЦГХ является сетчатая структура,



Рис. 1. Внешний вид диффузоров [2]



Рис. 2. Материал для изготовления диффузоров [7]

образованная наноразмерными лентами и наличие наноканалов между соседними нанофибриллами [6].

Образцы диффузоров на основе волокон небеленой СФА изготавливали по стандартной методике [1]. На начальном этапе проводили процесс роспуска Ц, т. к. она поступает на заводы в виде сухих листов (Рис. 2). Для этого ее разрывали на куски, дозировали и загружали в дефибрер, где происходили предварительный роспуск и набухание Ц. После окончания роспуска Ц перекачивали в ролл, где происходил процесс размолла, то есть рубка и фибриляция волокон. После окончания размолла бумажную массу подавали в баки для хранения, где она перемешивалась, причем поддерживалась ее постоянная концентрация. Из баков массу перекачивали в отливную ванну. С помощью механизма отливной головки волокна размолотой и разваренной в воде Ц под действием принудительного вакуумного отсоса оседали на мелкой сетке и формировали структуру диффузора. После изготовления диффузор окунали в раствор полиизобутилена для влагозащитной пропитки.

В работе исследовали образцы диффузоров, изготовленных из двух разных партий СФА (обозначены как СФА I и СФА II). Для создания композиционного материала в отливную ванну с СФА I добавляли НФБЦ (3–5 вес.%), а в СФА II вводили от 6 до 18 вес.% МФЦ в виде водных растворов.

Для изучения морфологии образцов диффузоров использовали метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследования проводили на приборе FEI INSPECT (FEI Company, США) в НОЦ-НТНИУ ИТМО (Санкт-Петербург, Россия). Для создания проводящего слоя перед исследованием в РЭМ образцы напыляли золотом с толщиной покрытия порядка 10 нм. Статистический анализ ширины фибриллярных ленточных образований проводили с помощью программы PhotoM.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре SEIFERT XRD 3003 TT (GE, Германия), снабжённом первичным монохроматором при $U = 40$ kV, $I = 40$ mA. Использовали CuK_α -излучение с длиной волны $\lambda = 1.5406$ Å. Дифрактограммы получали в области углов рассеяния $2\theta = 5 \div 50^\circ$, с шагом 0.05° и временем сканирования 5 секунд в каждой точке. Для установления наличия текстуры в образцах съемку проводили в режимах «на просвет» и «на отражение».

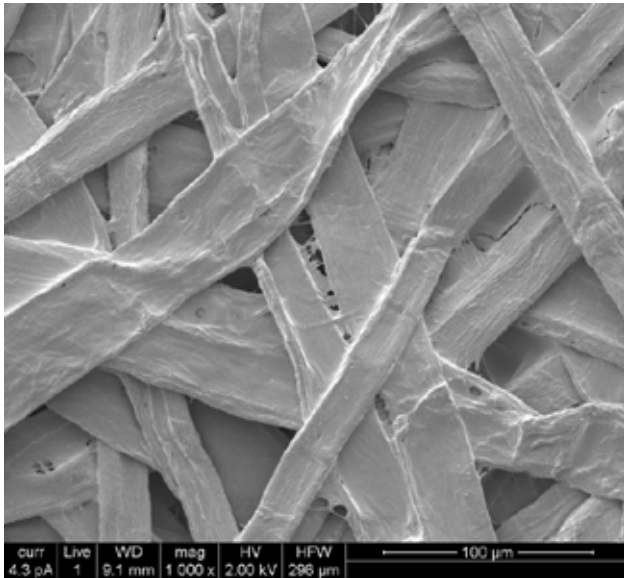
Механические испытания образцов проводили на разрывной машине 2166 P-5 («Точприбор», Иваново, Россия). Деформационно-прочностные характеристики рассчитывали с помощью кривых напряжение-деформация. Прочность, модуль упругости и относительную деформацию при разрыве измеряли при одноосном растяжении образцов размером 2×30 мм со скоростью 5 мм/мин. Прочность рассчитывали, как максимальное (разрывное) усилие, отнесенное к начальному поперечному сечению образца. Модуль упругости определяли при деформации 0.5 %. Каждую величину получали усреднением значений 5 индивидуальных измерений. Разброс значений измеренных величин (прочность, модуль упругости, относительное удлинение при разрыве) составлял 10 %.

На рис. 3 приведены РЭМ микрофотографии фрагментов поверхности диффузоров, полученных из СФА I (а), СФА II (б), и композиций СФА I с введением 4 вес.% НФБЦ (в) и СФА II с добавлением 18 вес.% МФЦ (г). Видно, что волокна СФА имеют вид плоских длинных лент, ширина которых варьируется в разных образцах от 10 до 45 мкм, а длина составляет сотни микрон. Результаты анализа ширины фибриллярных образований в исследованных образцах приведены в Таблице 1.

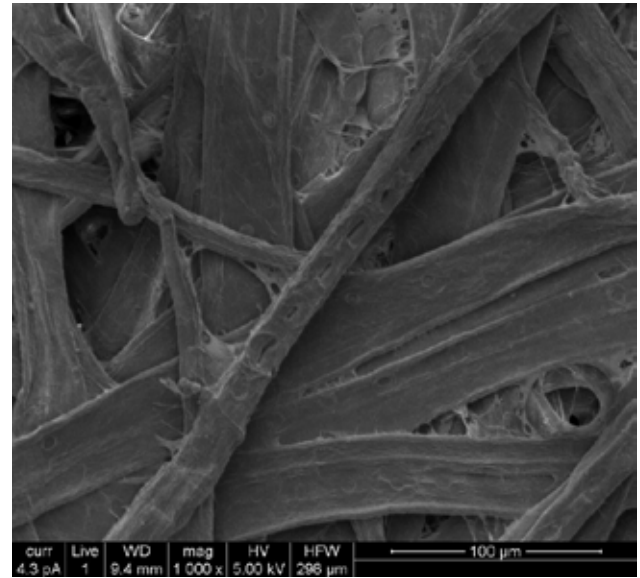
При введении небольшого количества (4 вес.%) волокон НФБЦ в СФА I, происходят изменения морфологических характеристик композиционного материала: наблюдается уменьшение плотности, образцы становятся более рыхлыми и пористыми.

Таблица 1. Морфологические параметры образцов диффузоров

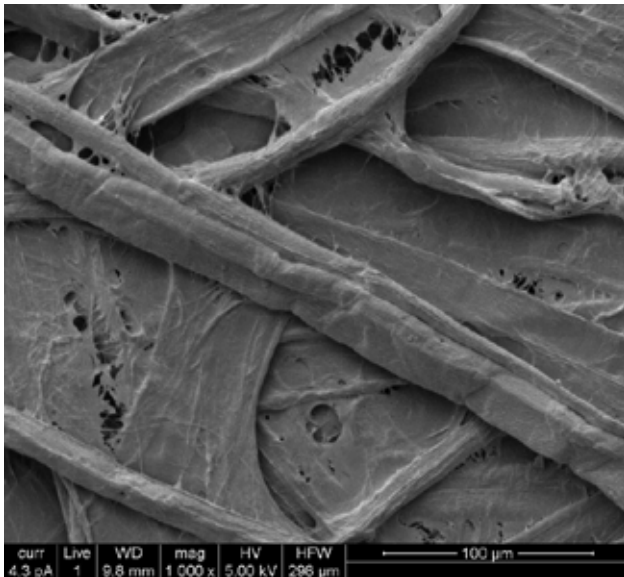
Образец	Диапазон поперечных размеров, мкм
СФА I	20–30
СФА I с введением 4 вес.% НФБЦ	12–27
СФА II	12–40
СФА II с добавлением 6 вес.% МФЦ	10–35



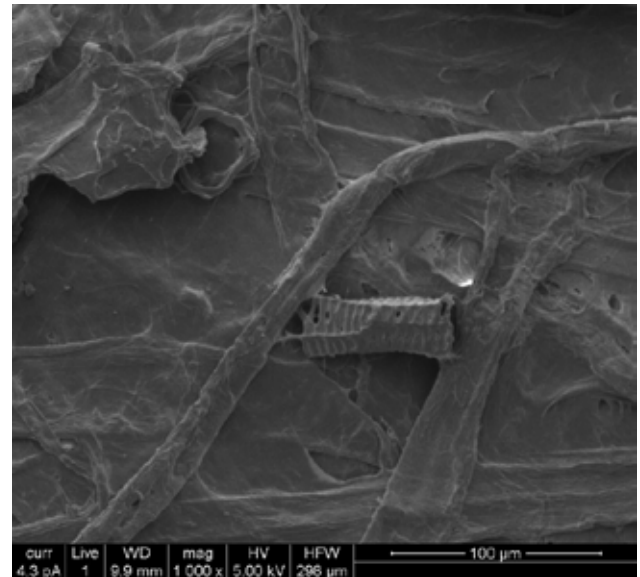
а



б



в



г

Рис. 3. РЭМ микрофотографии фрагментов поверхности диффузоров, полученных из СФА I (а), СФА II (б), и композиций СФА I с введением 4 вес.% НФБЦ (в) и СФА II с добавлением 18 вес.% МФЦ (г)

Таблица 2. Деформационно-прочностные характеристики образцов диффузоров

Образец	Толщина, мкм	Разрывная прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	
№ 4	СФА I	225 ± 5	19	1460	1,7
№ 5	СФА I + 4 % НФБЦ	213 ± 5	31	1620	2,8
№ 6	СФА II	350 ± 50	22	1170	3,1
№ 7	СФА II + 6 % МФЦ	310 ± 50	31	1380	3,6
№ 8	СФА II + 9 % МФЦ	310 ± 50	34	1540	4,1
№ 9	СФА II + 12 % МФЦ	310 ± 50	33	1440	4,1
№ 10	СФА II + 18 % МФЦ	265 ± 10	26	1290	2,8

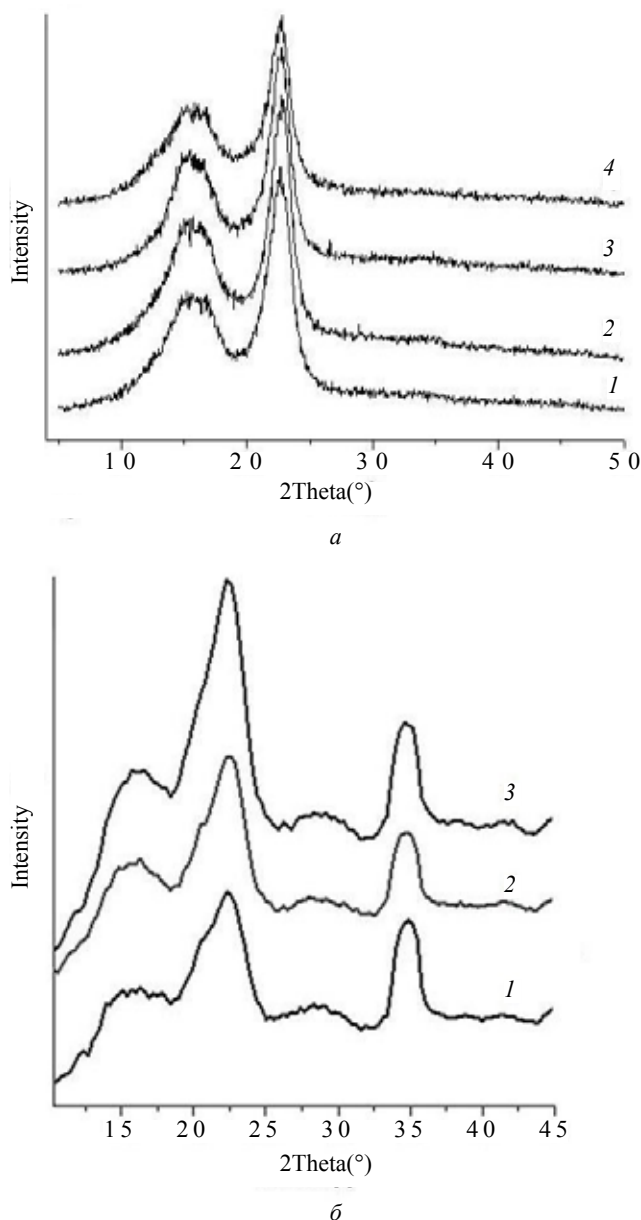


Рис. 4. Диффрактограммы образцов диффузоров, полученные в режимах «на отражение» (а): СФАП + 18 вес.% МФЦ (1); СФАП (2); СФАИ + 4 вес.% НФБЦ (3); СФАИ (4), и «на просвет» (б): СФА (1); СФАИ + 4 вес.% НФБЦ (2); СФАП + 18 вес.% МФЦ (3).

СФАП с добавлением 9 вес.% МФЦ	10–45
СФАП с добавлением 12 вес.% МФЦ	20–40
СФАП с добавлением 18 вес.% МФЦ	15–43

Напротив, при добавке МФЦ в СФАП плотность материала увеличивается, волокна более плотно прилегают друг к другу и становятся менее различимыми, при этом наблюдаемая поверхность сглажена, как видно на РЭМ микрофотографии рис. 3 (г). Максимальный разброс в поперечных размерах наблюдаемых фибриллярных образований имеет образец, состоящий из СФАП с добавлением 9 вес.% МФЦ.

На рис. 4 приведены диффрактограммы образцов диффузоров, полученные в режимах «на отражение» (а): СФАП + 18 вес.% МФЦ (1); СФАП (2); СФАИ + 4 вес.% НФБЦ (3); СФАИ (4), и «на просвет» (б): СФА (1); СФАИ + 4 вес.% НФБЦ (2); СФАП + 18 вес.% МФЦ (3). На диффрактограммах, полученных в режиме «на отражение» (рис. 4а) видны два рефлекса: широкий при $2\theta = 16^\circ$, являющийся результатом слияния 2-х рефлексов, и более интенсивный узкий рефлекс при $2\theta = 22.5^\circ$.

В режиме «на просвет» (рис. 4б) обнаруживается еще один, третий рефлекс при $2\theta = 35^\circ$, что позволяет сделать вывод о наличии текстуры в композитах, то есть волокна СФА располагаются в плоскости образца. Все образцы имеют одинаковую кристаллическую структуру целлюлозы I [2]. Введение добавок НФБЦ и МФЦ несколько уменьшает степень плоскостной ориентации.

Механические испытания показали, что образцы разных партий СФАИ и СФАП близки по разрывной прочности, но существенно отличаются по модулю упругости и разрывному удлинению (Таблица 2). При введении НФБЦ в СФАИ наблюдается увеличение модуля упругости на 11 %, разрывной прочности на 60 % и относительного удлинения при разрыве на 65 %. При введении МФЦ в СФАП сначала также наблюдается увеличение деформационно-прочностных характеристик, а затем при 18 вес.% МФЦ они уменьшаются, приближаясь к ненаполненной СФАП.

Таким образом, установлено, что введение нано- и микрофибриллярных добавок в сульфатную целлюлозу существенно влияет на морфологию и физико-механические свойства композитов, при этом значительно расширяется диапазон поперечных размеров фибриллярных лент, изменяется плотность композиционного материала. При введении наполнителей модуль упругости, прочность и разрывное удлинение увеличиваются в 1.1–1.7 раза, в то время как кристаллическая структура волокон СФА не меняется.

Авторы выражают благодарность Т. Б. Ивановой, А. А. Кутину, А. К. Хрипунову и В. К. Лаврентьеву за техническую помощь в работе и обсуждение результатов.

Литература

1. Алдошина И. А. Электродинамические громкоговорители. — М.: Радио и связь, 1989. — 272 с.
2. Диффузоры. <http://www.diffusor.spb.ru/diff.html> (дата обращения 02.04.2014).
3. Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 3941–3994.
4. Пат. 2189394 РФ, МКИ С 12 Р 19/04, С 12 N 1/20, С 12 R 1/02. Состав питательной среды культивирования *Acetobacter Xylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты) /А. К. Хрипунов (РФ). — № 98100669/13; заявл. 12.01.98; опубл. 20.09.02, Бюл. № 32. — 2 с.