

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 541.68: 547.458: 661.728.89

СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ

А.М. Бочек, Н.М. Забивалова, В.К. Лаврентьев,
И.В. Гофман, М.Ф. Лебедева, Е.Н. Попова, И.В. Серов

(Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург)

Получены композитные пленки из водных растворов смесей натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с арабиногалактаном и изучены их физико-механические свойства, структурная организация и термостойкость, а также определена область составов, в которых полимеры совместимы. Показано, что композитные пленки с содержанием до 20% (масс.) арабиногалактана мало отличаются по прочностным характеристикам от пленок карбоксиметилцеллюлозы. Установлено, что карбоксиметилцеллюлоза совместима с арабиногалактаном при содержании последнего в пленках до 70% (масс.). В композитных пленках обнаружены смешанные структурные образования, в которых макромолекулы эфира целлюлозы и арабиногалактана находятся в аморфном состоянии.

Значительное количество арабиногалактана (АГ) в составе древесины лиственных, до 10-15% (масс.), открывает перспективу его использования в промышленном масштабе в областях, в которых широко используются природные полисахариды (целлюлоза и ее производные, хитозан, пектины, крахмалы и т.п.), т.е. в текстильной и пищевой промышленности, в медицине. Известно, что АГ может использоваться в качестве носителя лекарственных веществ [1, 2], а также сам полисахарид обладает биологической активностью — иммуномодулирующими и гастропротекторными свойствами [3, 4].

Получение пленок АГ с удовлетворительными деформационно-прочностными характеристиками затруднено вследствие его относительно небольшой молекулярной массы и разветвленного химического строения [5]. С целью расширения областей применения АГ проводят его химическую модификацию [6, 7] или получают композитные пленки на основе смесей АГ с другими полимерами.

В работах [8, 9] изучены свойства водных растворов АГ с метилцеллюлозой (МЦ) и полученных композитных пленок. Показано, что пленки МЦ-АГ при содержании в них до 30% (масс.) АГ обладают удовлетворительными механическими характеристика-

ми и в таких системах наблюдается частичная совместимость полисахаридов в твердом состоянии. Представляет научный и практический интерес получение композитных пленок на основе широко используемого эфира целлюлозы — натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Целью настоящей работы являлось получение композитных пленок КМЦ-АГ и исследование их свойств и структурной организации.

Объектами исследования служили промышленный образец КМЦ [степень замещения 0.5, молекулярная масса (ММ) $1.8 \cdot 10^5$] и АГ, выделенный из щепы древесины лиственных с ММ $= 4.0 \cdot 10^4$ [8].

Предварительно готовили 2%-ные (масс.) водные растворы КМЦ и АГ, которые затем смешивали в заданных пропорциях и механически перемешивали в течение 4 ч. Пленки получали путем полива растворов через лабораторную фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины при 20 °С. Испарение растворителя и формирование пленок происходило в течение 2 суток.

Структурную организацию пленок КМЦ, АГ и их смесей исследовали рентгеновским методом на установке «Дрон-2.0». Использовалось излучение CuK_α , монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок толщиной 1-2 мм. В случае чистого АГ из порошка полимера готовили подпрессованную таблетку. Съемка проводилась в режиме «на просвет».

E-mail: abochek@mail.ru (Бочек Александр Михайлович).

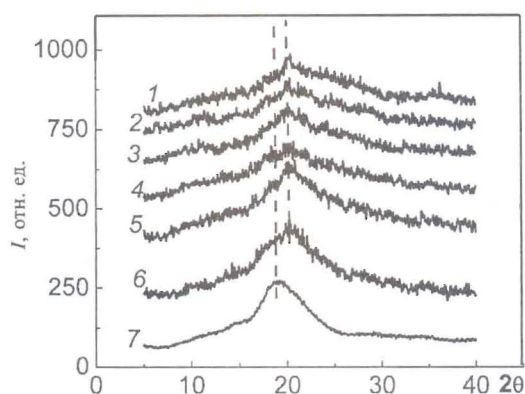


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок КМЦ (1), композитов КМЦ-АГ (2-6) и АГ (7).

Содержание АГ [в % (масс.)]: 1 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 50 (6).

Температуру релаксационных переходов определяли с помощью метода динамического механического анализа (ДМА). Испытания проводили на установке DMA 242C фирмы «Netzsch» при частоте 1 Гц в интервале температуры от 20 до 260 °С при скорости нагрева 5 град/мин.

Термогравиметрический анализ (ТГА) пленок осуществляли на установке TG 209 F1 фирмы «Netzsch». Испытания проводили в интервале температуры от 30 до 600 °С при скорости нагрева 10 град/мин в среде инертного газа (аргон). Образцы помещали в открытый керамический тигель (Al_2O_3). Масса образцов составляла 2-3 мг.

Изучение механических свойств композитных пленок проводили при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (фирма «UTStestsysteme», Германия). Образцы растягивали со скоростью 20 мм/мин. В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, по которой определяли модуль упругости E , предел пластичности σ_n , прочность σ_p и предельную деформацию до разрушения ϵ_p .

На рис.1. представлены рентгеновские дифрактограммы полученных пленок. Для КМЦ и АГ наблюдается только по одному размытому рефлексу при угле $2\theta \approx 20^\circ$ (КМЦ, кривая 1) и 18° (АГ, кривая 7), что свидетельствует о их практически аморфной структуре. В случае композитных пленок КМЦ-АГ новых рефлексов не отмечено, т.е. в смесях могут присутствовать смешанные струк-

Таблица 1. Деформационно-прочностные характеристики композитных пленок КМЦ-АГ

Содержание АГ, % (масс.)	Свойства пленок			
	E , ГПа	σ_n , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0 (чистая КМЦ)	3.72 ± 0.13	76 ± 3	102 ± 2	19 ± 2
10	3.92 ± 0.19	74 ± 2	92 ± 6	16 ± 3
20	3.51 ± 0.16	67 ± 1	88 ± 3	20 ± 2
30	3.12 ± 0.17	64 ± 4	до 65	до 8
50	2.61 ± 0.09	—	23 ± 3	1.0 ± 0.2

туры, в которых макромолекулы эфира целлюлозы и АГ находятся в аморфном состоянии.

Поскольку КМЦ и АГ находятся в аморфном состоянии, утверждать о частичной совместимости КМЦ с АГ только по данным рентгеновской дифракции весьма затруднительно.

В связи с тем, что АГ обладает плохой пленкообразующей способностью, его введение в растворы КМЦ отражается на физико-механических свойствах полученных композитных пленок (табл.1). По мере повышения содержания АГ в композиции наблюдается последовательное снижение жесткости пленок, их прочности и предельной деформации. Удовлетворительные характеристики пленок отмечаются при содержании в них АГ до 20% (масс.). При большем содержании АГ пленки получаются очень хрупкие: ϵ_p снижается до 1% при содержании АГ до 50%. Подобная закономерность (ухудшение деформационно-прочностных свойств с увеличением содержания АГ) наблюдалась и для композитных пленок МЦ-АГ [9].

Для установления области составов, в которых КМЦ совместима с АГ, методом ДМА определяли температуру стеклования (T_g) полимеров в композитных пленках. На рис.2 в качестве примера представлены зависимости ДМА для пленки КМЦ и смеси КМЦ-АГ, а в табл.2 — результаты исследований. По результатам исследований значения T_g для КМЦ, определенные по модулю потерь (E'') и $\tan \delta$, оказались равными 226 и

Таблица 2. Температурные переходы в композитных пленках КМЦ-АГ, определенные методом ДМА

Содержание АГ, % (масс.)	Температура переходов в пленках, °С	
	по E''	по $\tan \delta$
0	226	240
10	228	241
20	205	240
30	196	218
50	178	195
70	172	186

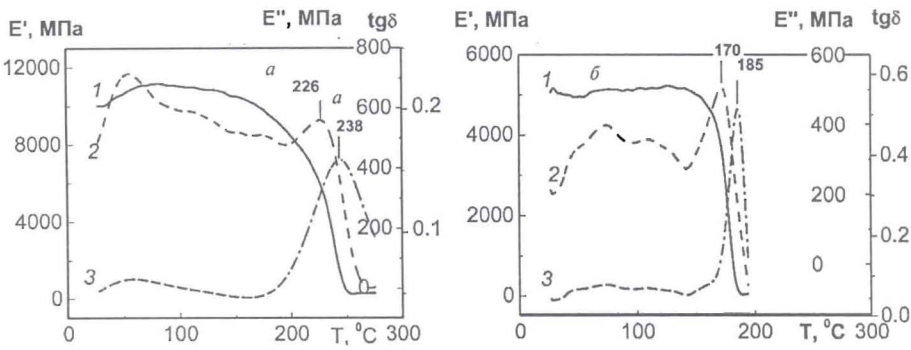


Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости E' (1), модуля потерь E'' (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для пленок КМЦ (а) и КМЦ-АГ (30:70) (б).

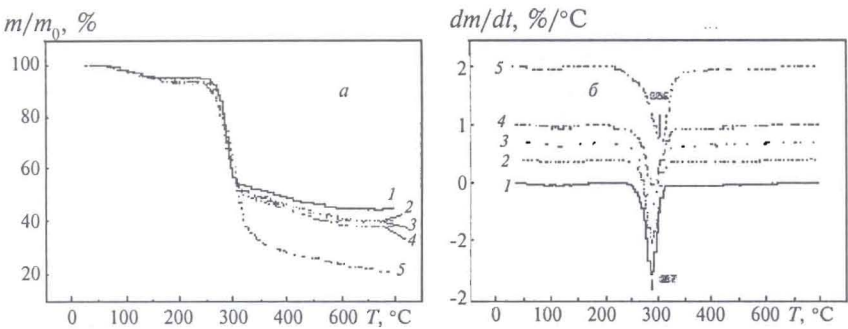


Рис. 3. Кривые ТГА (а) и их производные (б) пленок КМЦ (1), смесей КМЦ-АГ (2-4) и АГ (5). Содержание АГ [в % (масс.)]: 10 (2), 20 (3) и 30 (4).

240 °С. Анализ данных табл.2 показывает, что для всех составов композитных пленок наблюдается одна температура стеклования, что свидетельствует о совместимости КМЦ с АГ. Наблюдается тенденция монотонного снижения температуры стеклования по мере увеличения доли АГ. Подобная закономерность наблюдалась и для смесей МЦ-АГ [9]. С помощью метода ДМА не удастся определить T_g для АГ, поскольку пленка АГ получается очень хрупкой. Отметим, что найденное с помощью других методов значение T_g АГ составляло 82 [10] и 212 °С [9].

На рис.3 в качестве примера представлены кривые ТГА и их производные для ряда смесей КМЦ-АГ, а в табл.3 – результаты

их анализа. Для удобства восприятия кривые на рис.3, б смещены друг относительно друга по оси ординат. За характеристику термостойкости полимера принимали температуру, при которой наблюдается потеря 5% массы образца. Остаточная масса (m_0) существенно больше у КМЦ (45%) в сравнении с АГ (21%), хотя температура, при которой реализуется максимальная скорость разложения ($T_{\text{макс}}$), у КМЦ ниже (287 °С), чем у АГ (305 °С). Более высокое значение $T_{\text{макс}}$ АГ может быть связано с его разветвленным строением и неоднородностью по химическому составу: основная цепь АГ, выделенного из древесины лиственницы, преимущественно состоит из звеньев галактозы, соединенных гликозидными связями β -(1→3), а боковые цепи со связями β -(1→6) – из звеньев галактозы, арабинозы, а также уроновых кислот.

Величина $T_{\text{макс}}$ в композитных пленках практически не изменяется до содержания в них АГ 70% (см. табл.3), что также косвенно указывает на совместимость КМЦ с АГ: в процессе разложения оба полимера ведут себя как одно соединение.

Полагаем, что в композитных пленках КМЦ совместима с АГ. С учетом данных рентгеноструктурного анализа (см. рис.1) полимеры могут взаимодействовать между

Таблица 3. Характеристики композитных пленок по данным ТГА

Содержание АГ, % (масс.)	m_0 , %	T_1 , °С	T_5 , °С	$T_{\text{макс}}$, °С
0	44.6	258	271	287
10	40.3	251	271	286
20	37.7	238	264	287
30	39.4	228	260	287
50	34.7	213	235	285
70	35.1	210	230	287
100	14.5	240	262	305

Обозначения: m_0 – остаточная масса, % от исходной массы пленок (при 599 °С); T_1 , T_5 , $T_{\text{макс}}$ – температуры потери 1 и 5% массы пленок и реализации максимальной скорости разложения соответственно.

собой через водородные связи с образованием аморфных структур. Подобные аморфные смешанные структуры в области составов, в которых полимеры совместимы или частично совместимы, наблюдались ранее в композитных пленках МЦ с поли-N-винилформамидом (ПВФА) [12] и поли-N-метил-N-винилацетамидом (ПМВАА) [11], а также гидроксиэтилцеллюлозы и КМЦ с ПВФА [13, 14].

— Получены композитные пленки КМЦ-АГ. При содержании АГ до 20% (масс.) пленки обладают удовлетворительными деформационными характеристиками. При большем содержании АГ получаются хрупкие пленки.

— С помощью методов ДМА и ТГА определены температуры релаксационных переходов в пленках и их термостойкость. Установлено, что КМЦ совместима с АГ в пленках при содержании последнего до 70%. Показано, что термостойкость КМЦ выше термостойкости АГ. В то же время температура максимальной скорости разложения $T_{\text{макс}}$ для КМЦ ниже, чем для АГ: 287 и 305 °С соответственно. Введение до 70% (масс.) АГ в матрицу КМЦ не вызывает заметного смещения $T_{\text{макс}}$ в сторону более высоких значений.

— Методом рентгеновской дифракции изучена структурная организация композитных пленок. Показано, что на дифрактограммах композитных пленок новых рефлексов не наблюдается, т.е. в смесях могут присутствовать смешанные структуры, в которых макромолекулы эфира целлюлозы и АГ находятся в аморфном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 13-03-00584.

Библиографический список

1. Ehrenfreund-Kleinman T., Golenser J., Domb A.J. // *Biomaterials*. 2004. V. 25. № 15. — P.3049.
2. Falk R., Domb A.J., Polachek I. // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 1999. V.43. № 8. — P.1975.
3. Mellinger C.G., Cipriani T.R. e.a. // *Intern. J. Biological Macromolecules*. 2008. V.43. № 2. — P.115-120.
4. Cipriani T.R., Mellinger C.G. e.a. // *Food Chemistry*. 2009. V.115. № 2. — P.687-690.
5. Bochek A.M., Zabivalova N.M. e.a. // In: «Innovative technology in Russian Forest Sector. The way to the green economy». Proceedings of the Conf. Larch — problems of complex processing. October 6, 2011, in time of St. Petersburg Forestry Forum. Publ. under United Nations Economic Commission for Europe. 2012. // United nations. — New York, Geneva, 2012. — P.23-30.
6. Grischenko L.A., Parshina L.N. e.a. // *Carbohydrate Polymers*. 2015 V.115. № 1. — P.294-304.
7. Grischenko L.A., Parshina L.N. e.a. // *Carbohydrate Res.* 2013. V.376. — P.7-14.
8. Бочек А.М., Забивалова Н.М. и др. // *Изв. вузов. Технол. лег. пром-сти*. 2014. № 2. — С.23-27.
9. Bochek A.M., Zabivalova N.M. e.a. // *Polymer Sci. Ser. A*. V.57. № 4. — P.1-8.
10. Kalpana T. The evaluation of larch arabinogalactan as a new carrier in the formulation of solid dispersions of poorly water- soluble drugs. // *Dissertations & Theses. Ph.D. Temple university*, 2013. — 387 p.
11. Bochek A.M., Zabivalova N.M. e.a. // *Polymer Sci. Ser. A*. V.56. № 2. — P.158-168.
12. Bochek A.M., Nishiyama Sh. e.a. // *Polymer Sci. Ser. A*. V.53. № 5. — P.409-417.
13. Bochek A.M., Shevchuk I.L. e.a. // *Polymer Sci. Ser. A*. V.54. № 9. — P.730-737.
14. Bochek A.M., Shevchuk I.L. e.a. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2012. V.85. № 9. — P.1413-1421.