

Том 53, Номер 5

ISSN 0507-5475

Май 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 541.64:547.458.82

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИ-N-ВИНИЛФОРМАМИДОМ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ В ВОДЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

© 2011 г. А. М. Бочек*, Sh. Nishiyama**, Н. М. Забивалова*, И. И. Гаврилова*, Н. А. Нестерова*, Е. Ф. Панарин*, Г. М. Полторацкий**, И. В. Гофман*, В. Е. Юдин*, В. Е. Смирнова*, И. В. Абалов*, В. К. Лаврентьев*, Е. Н. Власова*, Б. З. Волчек*

* 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 21.07.2010 г.

Принята в печать 30.12.2010 г.

Изучены деформационно-прочностные характеристики композиционных пленок метилцеллюлозы с поливинилформамидом, полученных из растворов смесей полимеров в воде и диметилсульфоксиде. С помощью термомеханического метода и динамического механического анализа определена температура релаксационных переходов в смешанных пленках и установлена область составов, в которых полимеры совместимы. Выявлено влияние природы растворителя на механизм кристаллизации метилцеллюлозы, прочностные характеристики композиционных пленок и совместимость полимеров.

Возможность получения целлюлозных материалов с новыми функциональными свойствами и улучшенными механическими характеристиками на основе совмещения эфиров целлюлозы с синтетическими полимерами представляет научный и практический интерес. Структурная модификация полимеров различного химического строения путем их совмещения в общем растворителе используется для получения композитов с регулируемыми свойствами. В зависимости от химического состава, жесткости макромолекул, степени полимеризации и вида растворителя полимеры могут образовывать в растворе структуры различной организации и стабильности. Из производных целлюлозы наиболее широкое применение нашли ее водорастворимые эфиры: метилцеллюлоза (МЦ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлоза и т.д. [1–6].

МЦ в зависимости от степени замещения, распределения заместителей в ангидроглюкозных звеньях и вдоль макроцепей может быть растворима в воде и в органических растворителях [7–10], что позволяет получать на ее основе композиционные пленки и волокна из растворов смесей полимеров в водных и органических средах. В апротонных растворителях, таких как ДМАА и ДМСО, МЦ растворяется при нагревании, и при охлаждении раствора образуется физический тер-

мообратимый гель со свойствами, отличающимися от свойств гелей в водных растворах [11, 12]. В воде МЦ растворяется при охлаждении, и при нагревании раствора образуется термообратимый гель. Механизм гелеобразования МЦ в воде и ДМАА различен, что отражается на деформационно-прочностных характеристиках полученных из растворов пленок и их структурной организации [13].

В настоящее время в медицине, биотехнологии и других областях науки и техники широко применяются водорастворимые синтетические полимеры, например поли-N-виниламиды [14]. Среди них хорошо изучены поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактан. Не меньший интерес представляет поли-N-винилформамид (ПВФА), который используют в качестве исходного материала при синтезе катионных флокулянтов, функциональных сополимеров и при разработке новых моющих средств [15–17]. Основной недостаток перечисленных синтетических полимеров — то, что пленки на их основе хрупкие. В этой связи представляет научный и практический интерес получение композиционных материалов, в которых несущей матрицей являются водорастворимые эфиры целлюлозы. МЦ и ПВФА хорошо растворяются в воде и ДМСО, что позволяет приготовить растворы смесей этих полимеров в общем растворителе [18].

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

Цель настоящей работы — получение композиционных пленочных материалов с регулируемыми физико-механическими свойствами на основе гетероциклического (МЦ) и карбоцепного (ПВФА) полимеров и исследование влияния природы растворителя на термодинамическую совместимость полимеров в твердом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленный образец МЦ со степенью замещения 1.62 и $M = 1.5 \times 10^5$, а также синтезированный в лабораторных условиях ПВФА с $M = 2.38 \times 10^5$.

Предварительно готовили 3%-ные водные растворы МЦ и ПВФА и 2%-ные растворы полимеров в ДМСО. Подробности приготовления растворов полимеров и их смесей описаны в работе [19].

Пленки из водных растворов смесей МЦ с ПВФА формовали путем полива раствора через лабораторную фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины при 20°C с последующей сушкой при 30°C. Испарение растворителя происходило в течение 4 суток.

Пленки из растворов смесей МЦ с ПВФА в ДМСО получали путем нанесения нагретого раствора (70°C) на предварительно подогретые до 70°C пластины с последующим испарением ДМСО при этой температуре. Формирование пленок завершалось в течение 6 суток. Во всех экспериментах пластины находились на термостатируемой плите.

Механические характеристики композиционных пленок изучали при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (фирма "UTStestsysteme", Германия). Скорость растяжения составляла 20 мм/мин (100% начальной длины образца в минуту). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, по результатам испытаний определяли величины модуля упругости E , предела пластичности σ_n , прочности σ_p и предельной деформации до разрушения ϵ_p .

Температуру релаксационных переходов находили методом ТМА на установке УМИВ-3 в режиме нагревания образца со скоростью 5 град/мин при постоянной растягивающей нагрузке 0.5 МПа. Для большей надежности температуру стеклования T_g определяли также с помощью другого независимого физического метода — динамического механического анализа (ДМА). Испытания проводили на установке DMA 242C фирмы "Netzsch" в температурном диапазоне 2–220°C при частоте 1 Гц, амплитуде колебаний 30 мкм, при скорости нагревания 5 град/мин.

Структурную организацию композитов изучали методами рентгеноструктурного анализа и фурье-ИК-спектроскопии. Фурье-ИК-спектры пленок записывали на ИК-фурье-спектрометре FS-88 фирмы "Bruker". С помощью специальной приставки регистрировали ИК-спектры однократно нарушенного полного внутреннего отражения поверхности пленок с двух сторон (со стороны подложки и с верхней поверхности пленок) в разных местах. Каждый ИК-спектр снимали с поверхности площадью 1 мм², что позволяет проследить равномерность распределения полимеров на поверхности пленок.

Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке "Дрон-2.0". Использовали CuK_α -излучение, монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок толщиной 1–2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены деформационные кривые полученных пленочных материалов, а в табл. 1 — их механические характеристики. Приведенные результаты демонстрируют существенную зависимость механических характеристик пленок от содержания в них ПВФА. Зависимости величин, характеризующих жесткость материала, E и σ_n от состава композиции носят экстремальный характер для пленок, отлитых из растворов как в воде, так и в ДМСО. Обе величины падают по мере роста концентрации ПВФА в композиции до 50% (изменение σ_n удастся проследить до содержания ПВФА 50%, затем разрушение образцов наступает до достижения предела пластичности). При дальнейшем увеличении концентрации ПВФА происходит обратный процесс — повышение жесткости материала, причем величина E для пленки ПВФА существенно превышает E для чистой МЦ. Такой характер зависимостей свойств от состава явно указывает на плохую совместимость компонентов композиции, что вызывает ослабление системы межмолекулярных связей в пленках по мере введения ПВФА в матрицу МЦ. В противном случае наблюдался бы монотонный рост показателей жесткости композиционных пленок по мере увеличения концентрации ПВФА — от величин, характеризующих пленку МЦ, к величинам, отвечающим пленке из ПВФА. На плохую совместимость полимеров указывает также помутнение композиционных пленок по мере повышения содержания ПВФА до 50%. При ограниченной совместимости компонентов смеси взаимодействия между макромолекулами МЦ и ПВФА в композиционных пленках ослабляются. Введение каждого из этих компонентов в матрицу другого приводит к изменению системы водородных связей, характерной для пленок МЦ и

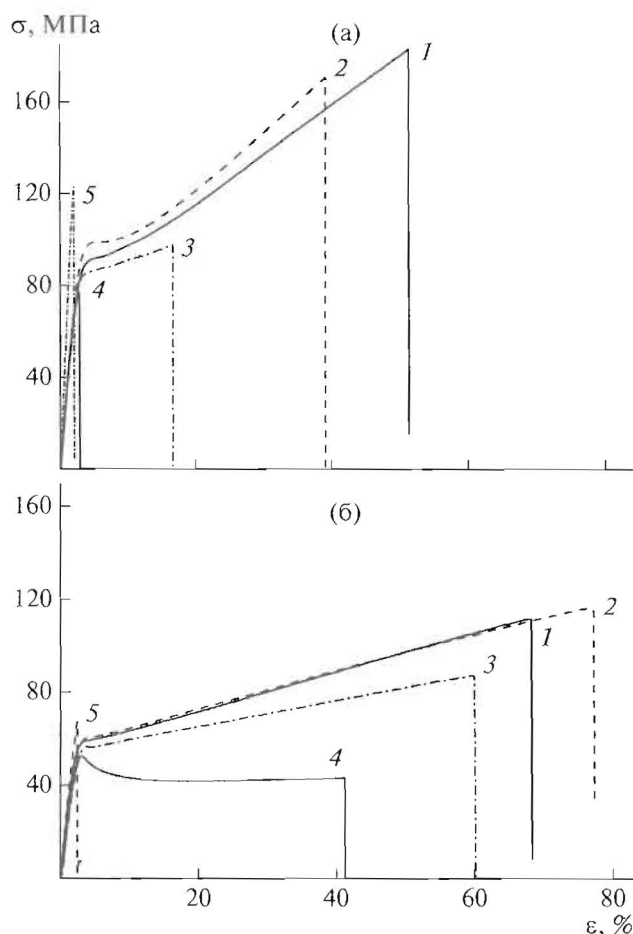


Рис. 1. Диаграммы растяжения пленок МЦ (1), смесей МЦ-ПВФА (2-4) и ПВФА (5), полученных из 3%-ных водных растворов (а) и 2%-ных растворов в ДМСО (б). Содержание ПВФА 1 (2), 20 (3) и 50 мас. % (4).

ПВФА, что будет показано ниже при анализе фурье-ИК-спектров пленок.

Как уже отмечалось выше, пленки ПВФА являются хрупкими ($\epsilon_p < 2\%$). Соответственно величина ϵ_p для композиционных пленок монотонно падает по мере роста в них концентрации ПВФА (рис. 1, табл. 1), так что уже при содержании последнего 50% пленки демонстрируют хрупкий характер разрушения вне зависимости от типа растворителя, применяемого при их изготовлении.

При сравнении свойств пленок, отлитых из растворов в воде и ДМСО, установлено, что природа использованного растворителя существенно влияет на комплекс механических характеристик этих материалов. Для всех изученных материалов (от чистой МЦ до ПВФА) в случае воды реализуется повышенная жесткость пленок — высокие значения E и σ_n (во всем диапазоне концентраций ПВФА, в котором удается зарегистрировать переход через предел пластичности). Особенно силь-

но влияние природы растворителя проявляется для композиций с высоким содержанием ПВФА и для пленок из ПВФА (для пленок ПВФА, полученных из разных растворителей, величины E различаются в 2 раза). За счет разницы в характеристиках жесткости пленки, отлитые из водных растворов, более прочные, чем пленки того же состава, отлитые из растворов в ДМСО, несмотря на повышенные значения ϵ_p у последних.

Бóльшие величины ϵ_p у пленок МЦ и МЦ-ПВФА с содержанием ПВФА до 50 мас. %, полученных из растворов в ДМСО, вероятно, обусловлены присутствием остаточных количеств растворителя в пленках, т.е. пластификационными эффектами.

Отметим, что в пленках, приготовленных из растворов в ДМСО, изменение соотношения концентраций компонентов приводит не только к количественному изменению характеристик материала, но даже к качественным изменениям характера деформационного процесса (рис. 1б). Для пленок МЦ и композиций с небольшой концентрацией ПВФА (до 20%) наблюдается преимущественно однородный характер деформирования, а переход через предел пластичности реализуется как перегиб или очень слабо выраженный максимум на деформационной кривой. При увеличении концентрации ПВФА до 50% деформационная кривая пленки приобретает вид, типичный для случая пластической деформации материала. На кривой присутствует четко выраженный "зуб пластичности", а дальнейшая деформация осуществляется за счет образования шейки и ее распространения через образец. В шейке происходит разрушение образца. К сожалению, проследить указанную тенденцию на пленках с еще более высокой концентрацией ПВФА не удалось, поскольку из-за резкого снижения величины ϵ_p они разрушались до достижения предела пластичности. В пленках, приготовленных из водных растворов, описанная тенденция к изменению характера деформирования при росте концентрации ПВФА не наблюдается (рис. 1а).

Для выяснения характера поведения исследуемых материалов при повышенных температурах и оценки степени совместимости МЦ с ПВФА методами ТМА и ДМА была определена температура релаксационных переходов в пленках (табл. 2). При анализе данных ДМА температуру переходов находили двумя способами — по изменению модуля потерь E'' и изменению тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$. В качестве примера на рис. 2 и 3 представлены термомеханические кривые и температурные зависимости модуля упругости E' , модуля потерь E'' и $\text{tg} \delta$. Результаты, полученные с использованием двух методов, хорошо до-

Таблица 1. Механические характеристики пленочных материалов, полученных из растворов смесей МЦ–ПВФА в воде и ДМСО

Содержание ПВФА, мас. %	E , ГПа	σ_n , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Помутнение пленки
Пленки из водных растворов					
0	4.11 ± 0.10	95 ± 3	177 ± 6	47 ± 3	—
1	4.17 ± 0.07	100 ± 2	168 ± 4	36 ± 2	—
20	3.94 ± 0.10	89 ± 1	99 ± 2	15 ± 1	Легкое
50	3.69 ± 0.08	77 ± 1	77 ± 1	2.8 ± 0.1	Сильное
90	4.65 ± 0.21	—	69 ± 2	1.7 ± 0.1	Легкое
100	6.77 ± 0.15	—	115 ± 5	1.9 ± 0.2	—
Пленки из растворов в ДМСО					
0	3.11 ± 0.09	64 ± 5	117 ± 8	65 ± 6	—
1	3.13 ± 0.11	64 ± 1	117 ± 2	70 ± 3	—
20	2.66 ± 0.05	52 ± 3	80 ± 3	56 ± 5	—
50	2.29 ± 0.11	49 ± 3	41 ± 3	40 ± 5	Легкое
70	2.24 ± 0.23	—	36 ± 4	1.9 ± 0.1	Сильное
90	3.05 ± 0.06	—	43 ± 3	1.5 ± 0.3	Легкое
100	3.37 ± 0.11	—	60 ± 5	1.9 ± 0.3	—

полняют друг друга и позволяют проследить особенности составов, в которых полимеры совместимы.

Температура стеклования ПВФА, определенная обоими методами, равная $130\text{--}140^\circ\text{C}$, существенно (на $50\text{--}60^\circ\text{C}$) ниже, чем температура стеклования МЦ, которая составляет $195\text{--}205^\circ\text{C}$. Данное значение хорошо совпадает с результатами, полученными ранее [5, 20]. Температура плавления МЦ находится в области $270\text{--}305^\circ\text{C}$ [21], а интенсивное термическое разложение полимера протекает при температурах выше 300°C [22]. Поэтому при установлении области составов, в которых МЦ и ПВФА совместимы, по изменению величины T_g температурные переходы в МЦ и смешанных пленках при 280°C и выше не будем учитывать, так как они характеризуют процесс плавления полимера.

Результаты обоих методов свидетельствуют о весьма низкой степени совместимости компонентов смесей практически во всем исследованном диапазоне их составов.

В композиционных пленках, сформованных из водных растворов, уже при введении малых ($10\text{--}20\%$) концентраций ПВФА в МЦ совместимость компонентов композиции ухудшается: на температурных зависимостях свойств появляются два перехода в диапазонах температур стеклования компонентов смеси (табл. 2). Такая ситуация сохраняется при дальнейшем повышении концентрации ПВФА в композиции вплоть до 90% .

По мере роста концентрации ПВФА в смесях оба значения T_g постепенно смещаются в сторону

низких температур (данная тенденция особенно ясно видна при анализе результатов ТМА, табл. 2). Однако это смещение не носит интенсивного характера. Высокотемпературный переход смещается всего на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ при повышении концентрации ПВФА в смесях от 0 до 50% , а низкотемпературный переход — при росте концентрации ПВФА с 10 до 100% . Можно полагать, что в широкой области концентраций компонентов наряду с образованием молекулярных смесей полимеров (что приводит к небольшому изменению

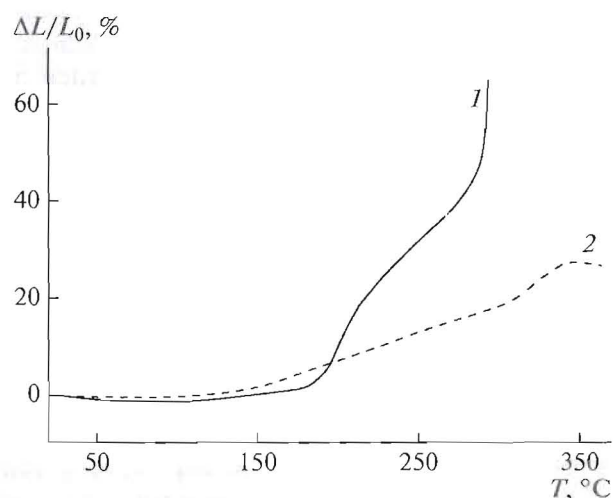


Рис. 2. Термомеханические кривые пленок смесей МЦ–ПВФА состава 50 : 50, полученных из растворов в воде (1) и в ДМСО (2).

Таблица 2. Температуры переходов в композитных пленках, определенные методами ТМА и ДМА

Содержание ПВФА, мас. %	Температура переходов в пленках, °С		
	ТМА	по E''	по $\text{tg}\delta$
Пленки из водных растворов			
0	195, 280	201	220
1	190, 270	199	215
10	191, 280	145, 180	152, 210
20	136, 186, 286	149, 201	154, 207
50	134, 179, 290	144, 200	150, 205
90	133	—	—
99	131	135, 158	145, 163
100	130	135	164
Пленки из растворов в ДМСО			
0	207, 288	181	212
1	218, 295	167	205
20	202, 300	143	153, 189, 203
50	134, 305	137	150, 202
70	156	139	153
90	140	135	—
99	—	133	—
100	—	138	—

* Образцы "текут" выше 170°C и ** 160°C.

обеих температур стеклования) происходит и выделение части каждого из компонентов в виде отдельной фазы.

Для пленок, сформованных из растворов смесей полимеров в ДМСО, наблюдается довольно сложная картина, причем температурные зависимости деформации пленок (метод ТМА), E'' и $\text{tg}\delta$ (метод ДМА) дают несколько разные результаты.

Метод ТМА регистрирует лишь один (высокотемпературный) процесс стеклования в диапазоне концентраций МЦ в пленках от 80 до 100%. Одновременно для пленок, содержащих до 50% МЦ, характерен высокотемпературный (выше 280°C) переход, отвечающий плавлению кристаллической фазы МЦ. Отсутствие на кривых каких-либо выраженных переходов в области стеклования ПВФА указывает на частичную совместимость полимеров при содержании ПВФА от 0 до 20%: в пленке находятся фаза чистой МЦ (ее наличие подтверждает регистрируемый на кривых ТМА процесс плавления кристаллитов МЦ) и фаза молекулярной смеси МЦ–ПВФА.

При дальнейшем повышении содержания ПВФА наблюдается лишь низкотемпературный процесс стеклования.

Необходимо отметить, что в пленках с содержанием ПВФА более 50% при температуре выше

170°C происходит интенсивный рост податливости (образцы "текут"), что может объясняться присутствием в пленках остаточного ДМСО, который оказывает пластифицирующее действие. Поэтому определить наличие или отсутствие второго, высокотемпературного, процесса стеклования в пленках не удалось и говорить о совместимости полимеров или ее отсутствии в пленках указанного состава не представляется возможным.

При испытаниях методом ДМА на кривых $E''(T)$ наблюдается один переход во всей области изменения составов смеси, причем температура этого перехода монотонно снижается при росте концентрации ПВФА до 70%. На зависимостях $\text{tg}\delta(T)$, как и на кривых ТМА, для пленок смесей с концентрацией ПВФА до 20 мас. % регистрируется один переход (в области стеклования МЦ). В смесях, содержащих 20–50% ПВФА, присутствуют два перехода при температурах, отвечающих стеклованию компонентов смеси, а в пленке, содержащей 20% ПВФА, — дополнительный переход при промежуточной температуре (табл. 2), свидетельствующий о присутствии в этой пленке фазы молекулярной смеси МЦ–ПВФА.

Данные о наличии на кривых $\text{tg}\delta(T)$ переходов в области стеклования МЦ для пленок смесей с высоким (выше 50%) содержанием ПВФА не удается получить вследствие резкого снижения жесткости пленок по рассмотренным выше причинам.

Таким образом, на основании данных ТМА и ДМА можно сделать вывод о частичной совместимости МЦ с ПВФА. Область составов, в которых полимеры совместимы, зависит от природы растворителя. В пленках, сформованных из водных растворов смесей, полимеры совместимы (хотя бы частично) при содержании ПВФА до 10 мас. %. В композитах, полученных из растворов в ДМСО, полимеры совместимы в области составов с содержанием ПВФА до 20 мас. %.

На лучшую совместимость МЦ с ПВФА в пленках, сформованных из растворов в ДМСО, указывает сама форма зависимостей E'' и $\text{tg}\delta$ от температуры. В полученной из водного раствора композиционной пленке, содержащей 80% МЦ, на обеих зависимостях четко фиксируются два температурных перехода, относящихся к МЦ и ПВФА (рис. 3а). В пленке, сформованной из раствора в ДМСО, хорошо видны общий максимум при 189°C и два перегиба при 153 и 203°C. При большей скорости нагревания образца эти переходы можно и не зарегистрировать.

Отметим, что величины T_g для чистой МЦ и смесей МЦ–ПВФА, сформованных из растворов в ДМСО, оказались выше, чем для пленок того же состава, но полученных из водных растворов. Наблюдаемый эффект обусловлен различиями в ме-

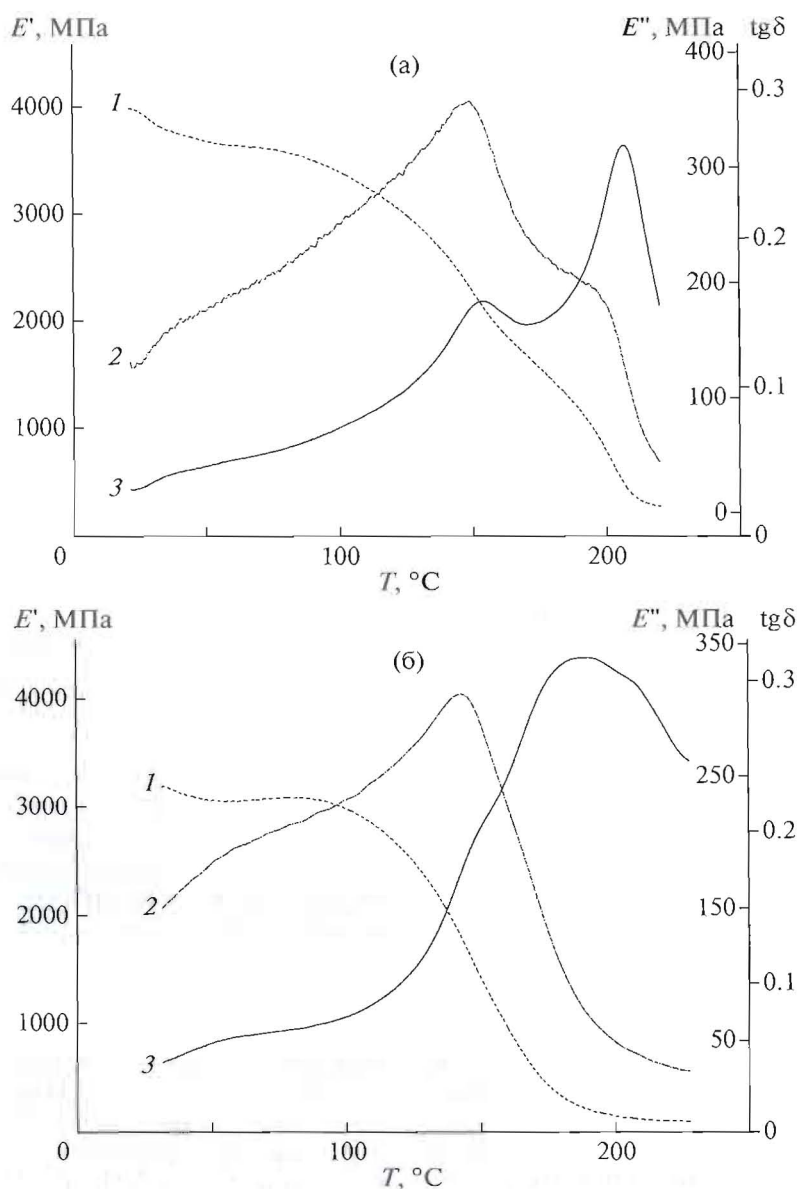


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости E' (1), модуля потерь E'' (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для пленок МЦ–ПВФА (80 : 20), полученных из растворов в воде (а) и в ДМСО (б).

механизмах кристаллизации МЦ в процессе образования пленок из растворов, которые установлены с помощью РСА.

Наконец, нужно отметить, что некоторая противоречивость результатов исследования методами ТМА и ДМА, как и различия результатов анализа пленок, полученных из разных растворителей, могут отражать гетерогенность структуры исследуемых пленок и неоднородное распределение в них компонентов смесей, что будет показано ниже при анализе данных ИК-спектроскопии.

На рис. 4 и 5 представлены рентгеновские дифрактограммы изученных пленок. Рефлексы при $2\theta = 8.0^\circ$ и 21.8° на дифрактограмме МЦ относят-

ся к плоскостям [110] и [020] (рис. 4, кривая 1) и указывают на то, что гелеобразование в водных растворах МЦ сопровождается выделением в новую фазу и локальной кристаллизацией (упорядочением) участков макроцепей МЦ, содержащих преимущественно тризамещенные звенья. Это согласуется с данными других авторов [10, 23]. Для ПВФА наблюдаются характерные рефлексы при $2\theta = 15.0^\circ$ – 17.0° и 25.0° (рис. 4, кривая 8), относящиеся к плоскостям [110] и [020]. Видно, что в зависимости от состава на рентгенодифрактограммах смешанных пленок происходит наложение рефлексов одного полимера на рефлексы другого. Повышение концентрации ПВФА больше 50 мас. % приводит к появлению рефлексов

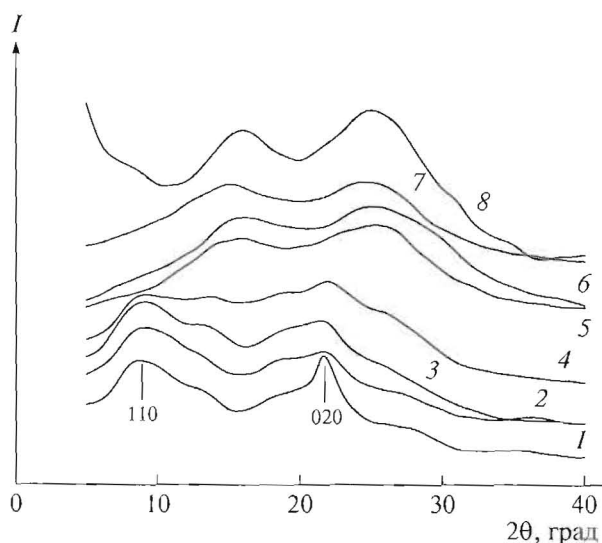


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы пленок МЦ (1), смесей МЦ-ПВФА (2-6) и ПВФА (7), полученных из водных растворов; 8 - дифрактограмма порошка ПВФА. Содержание ПВФА 1 (2), 20 (3), 50 (4), 70 (5) и 90 мас. % (6).

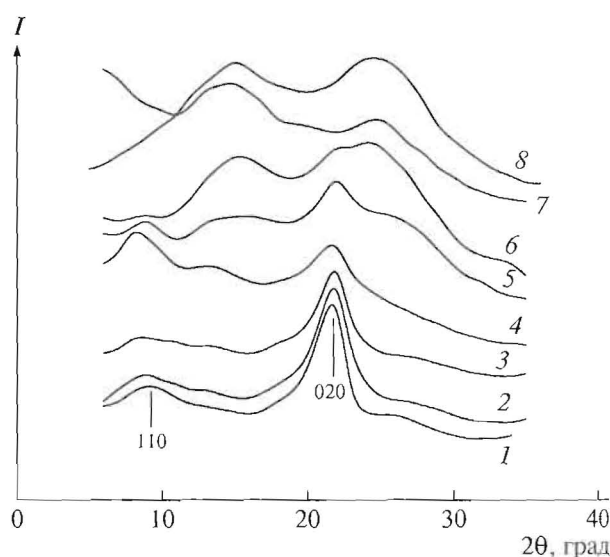


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы пленок МЦ (1), смесей МЦ-ПВФА (2-7) и ПВФА (8), полученных из растворов в ДМСО. Содержание ПВФА 1 (2), 20 (3), 50 (4), 70 (5), 90 (6) и 99 мас. % (7).

при $2\theta = 15.0^\circ$ и 25.0° и к исчезновению характерных для МЦ рефлексов при $2\theta = 8.0^\circ$ и 21.8° .

Иная картина наблюдается в пленках, сформированных из растворов в ДМСО (рис. 5). Для МЦ характерны рефлексы при $2\theta = 9.0^\circ-9.5^\circ$ и $21.8^\circ-22.0^\circ$. Положение рефлекса, соответствующего плоскости [110], при $2\theta = 9.0^\circ-9.5^\circ$ указывает на то, что кристаллизация МЦ в ДМСО сопровождается выделением в новую фазу фрагментов макромолекул, содержащих преимущественно частично замещенные звенья. Этот вывод подтверждают данные работ [13, 23], в которых показано, что рефлекс при $2\theta = 9.0^\circ-9.5^\circ$ отвечает МЦ со степенью замещения ~ 1.0 . По-видимому, различием в механизме кристаллизации макромолекул МЦ в воде и ДМСО, а также в составе кристаллитных зон полимера и можно объяснить отличия в величинах T_g пленок МЦ, сформированных из разных растворителей.

Следует отметить общую закономерность для пленок, образованных из разных растворителей. Введение добавок ПВФА в матрицу МЦ приводит к уменьшению интенсивности рефлексов плоскостей [110] и [020], свидетельствующему об аморфизации эфира целлюлозы, т.е. добавка одного полимера замедляет скорость кристаллизации другого, преобладающего по массе в композиционной пленке. Аналогичная закономерность наблюдается при введении МЦ в матрицу ПВФА. Из данных РСА также следует, что новых смешанных кристаллических структур в композиционных пленках нет. Можно полагать, что в области составов, в которых МЦ и ПВФА совместимы или

частично совместимы, формируются только смешанные аморфные структурные образования.

На рис. 6 представлены фурье-ИК-спектры пленок, сформированных из растворов полимеров в воде и ДМСО. Для МЦ характерными являются полосы поглощения свободных и связанных групп ОН в области $3220-3400\text{ см}^{-1}$, валентных колебаний С-Н, входящих в группы CH_3 , при 2817 и 2898 см^{-1} и специфичная полоса поглощения при 942 см^{-1} , по которой отличают МЦ от этилцеллюлозы [24]. В ИК-спектрах ПВФА наблюдаются характерные полосы поглощения групп СО при 1640 (Амид I), деформационных колебаний групп NH при 1530 (Амид II) и при 1250 см^{-1} (Амид III) [25]. Также имеется полоса поглощения в области 3250 см^{-1} , относящаяся к группам NH вторичного амида, которые связаны водородными связями.

По мере увеличения доли ПВФА в смесях появляются характерные для него полосы поглощения с одновременным уменьшением интенсивности полос поглощения, соответствующих МЦ. С целью выяснения механизма взаимодействия между макромолекулами МЦ и ПВФА на границе раздела фаз или в области частичной совместимости полимеров был получен разностный ИК-спектр смеси МЦ-ПВФА (состава 80 : 20) путем вычитания из ИК-спектра смеси МЦ-ПВФА спектра чистой МЦ (рис. 6, спектр б). Видно, что независимо от природы растворителя наблюдается одновременный сдвиг в область более высоких частот полос поглощения Амид I и Амид II.

Сдвиг полосы поглощения (Амид I) с 1640 до 1650 см^{-1} указывает на усиление взаимодействий групп CO. Кроме того, сдвиг полосы поглощения Амид II с 1530 до 1540 см^{-1} приводит к противоположному заключению, т.е. к уменьшению взаимодействий через группы NH. Для объяснения наблюдаемого, на первый взгляд, противоречия необходимо учитывать возможное изменение конформаций макромолекул полиамида. Такое поведение полос Амид I и Амид II следует связывать с изменением конформации ПВФА в матрице МЦ. Подобное поведение имеет место в нейлонах при переходе из α -конформации в γ -конформацию [26]. В этом случае конформационные изменения связаны с поворотом амидной группы по отношению к оси спирали. Отметим, что обе конформации в соответствии со спектральными характеристиками (полосами поглощения Амид I и Амид II в ИК-спектре чистого ПВФА) присутствуют в гомополимере. При введении ПВФА в матрицу МЦ происходит перераспределение их относительного содержания в макромолекулах. Такой структурный переход полиамида может быть обусловлен взаимодействием макромолекул МЦ и ПВФА на границе раздела фаз и в области составов, в которых полимеры частично совместимы.

С помощью приставки, позволяющей регистрировать ИК-спектры однократного нарушенного полного внутреннего отражения с малой поверхности, были сняты точечные ИК-спектры поверхности пленок в разных местах с двух сторон. По полученным спектрам сделана количественная оценка содержания ПВФА в разных местах пленок. Количество ПВФА оценивали по отношению интенсивности полос поглощения Амид I ПВФА и полосы при 942 см^{-1} , относящейся к МЦ. В табл. 3 представлены результаты количественного определения содержания ПВФА в пленках. В числителе указан разброс по концентрации ПВФА в верхней части пленок, а в знаменателе — в нижней (со стороны подложки).

Видно, что содержание ПВФА в композиционных пленках неоднородно и зависит от природы использовавшегося растворителя. Только в пленке, полученной из водного раствора смеси МЦ–ПВФА состава $80:20$, распределение ПВФА в матрице МЦ является однородным. Для пленок из водных растворов смесей полимеров с более высоким содержанием ПВФА концентрация полиамида в верхних слоях пленок увеличивается, а со стороны подложки уменьшается. Кроме того, возрастает разброс по концентрации ПВФА в разных местах пленок. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о том, что в процессе сушки наблюдается фазовое разделение полимеров и расслаивание растворов МЦ и ПВФА, приводящее к неоднородному распределению фазы ПВФА на поверхности и в объеме пленок.

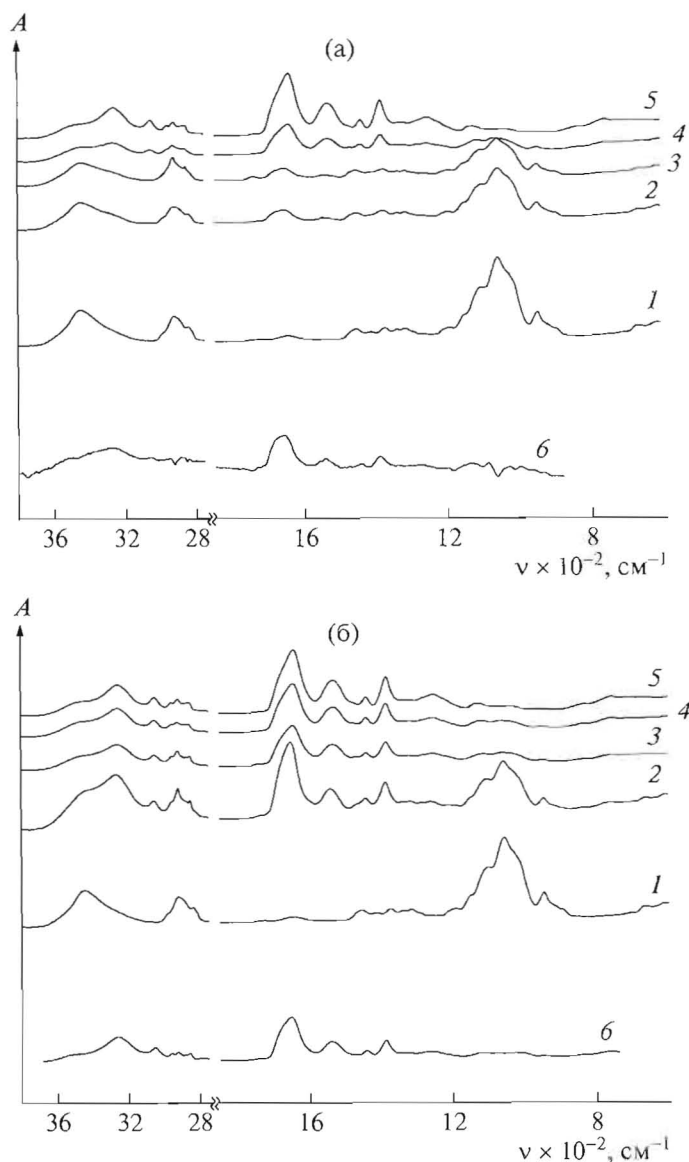


Рис. 6. Фурье-ИК-спектры пленок МЦ (1), смесей МЦ–ПВФА (2–4) и ПВФА (5), полученных из растворов в воде (а) и ДМСО (б); 6 – разность спектров смеси с содержанием ПВФА 20% и МЦ. Содержание ПВФА 20 (2), 50 (3) и 70 мас. % (4). А – абсорбция.

При формировании пленок МЦ–ПВФА из растворов смесей полимеров в ДМСО в еще большей степени происходит расслаивание растворов на две фазы. Следует отметить, что во всех пленках независимо от природы растворителя фаза ПВФА находится в верхней части, что обусловлено меньшей плотностью и меньшей вязкостью растворов ПВФА. В процессе формирования пленок при испарении растворителя и повышении суммарной концентрации полимеров имеет место фазовое разделение, и микрокапли раствора ПВФА диффундируют к поверхности пленок.

Таблица 3. Содержание ПВФА в пленках, сформованных из растворов в воде и ДМСО

Содержание ПВФА, мас. %	Концентрация ПВФА в поверхностных слоях пленок*, мас. %	
	вода	ДМСО
20	20–25	28–65
	20–25	10–60
50	30–65	70–80
	35–40	35–40
70	35–88	86–90
	25–30	65–75

* В числителе концентрация ПВФА в верхней части пленок, в знаменателе — в нижней (со стороны подложки).

Таким образом, изучены деформационно-прочностные характеристики композиционных пленок МЦ–ПВФА, полученных из растворов смесей полимеров в воде и ДМСО, а также температурные переходы, наблюдаемые в пленках, и структурная организация пленок. Получены композиционные пленки на основе МЦ с добавками ПВФА с удовлетворительными физико-механическими свойствами. Введение в матрицу МЦ до 20 мас. % ПВФА не приводит к существенному ухудшению свойств композитов. Композиционные пленки, сформованные из водных растворов, обладают более высокой прочностью, но меньшей деформацией при разрыве по сравнению с пленками, полученными из растворов смесей полимеров в ДМСО.

Установлено влияние природы растворителя на механизм кристаллизации МЦ и совместимость полимеров в твердом состоянии. В отличие от кристаллизации МЦ в водных растворах кристаллизация МЦ в ДМСО сопровождается выделением в новую фазу фрагментов макромолекул, содержащих преимущественно частично замещенные звенья. В пленках, сформованных из водных растворов смесей, полимеры совместимы в области малых добавок (до 10%) ПВФА к МЦ. В композитах, полученных из растворов в ДМСО, полимеры совместимы в области составов с содержанием ПВФА до 20 мас. %.

Введение добавок ПВФА в матрицу МЦ замедляет скорость кристаллизации эфира целлюлозы, преобладающего по массе в композитной пленке. Аналогичная закономерность наблюдается при введении МЦ в матрицу ПВФА. В области составов, в которых МЦ и ПВФА совместимы или частично совместимы, формируются смешанные аморфные структурные образования.

При введении ПВФА в матрицу МЦ изменяется структурная организация полиамида. Происходит конформационный переход, обусловлен-

ный взаимодействием макромолекул МЦ и ПВФА на границе раздела фаз и в области составов, в которых полимеры совместимы.

В процессе формования пленок при испарении растворителя и повышении суммарной концентрации полимеров наблюдается фазовое разделение и расслаивание растворов МЦ и ПВФА, приводящее к неоднородному распределению фазы ПВФА на поверхности и в объеме пленок. Независимо от природы растворителя фаза ПВФА преобладает в верхней части пленок, а фаза МЦ — в нижней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 12. С. 2031.
2. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 654.
3. Куценко Л.И., Каретникова Е.Б., Бочек А.М., Калюжная Л.М. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1720.
4. Куценко Л.И., Иванова Н.П., Каретникова Е.Б., Бобашева А.С., Бочек А.М., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 2. С. 314.
5. Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Каретникова Е.Б., Гофман И.В., Бочек А.М., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 792.
6. Гофман И.В., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Абалов И.В. // Тр. IX сессии Научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук (1 июня 2004, Киев). Гомель, 2005. С. 73.
7. Takahashi S.-I., Fujimoto T., Miyamoto T., Inagaki H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 4. P. 987.
8. Kondo T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 4. P. 717.
9. Liu H.Q., Zhang L.N., Takaragi A., Miyamoto T. // Cellulose. 1997. V. 4. P. 321.
10. Бочек А.М., Забывалова Н.М., Лаврентьев В.К., Лебедева М.Ф., Суханова Т.Е., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1322.
11. Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Каллистов О.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 8. С. 1363.
12. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Громова Р.А., Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Луцук В.Б., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1514.
13. Бочек А.М. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 2002.
14. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
15. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel C., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1732.
16. Кириш Ю.Э., Семина Н.В., Калниныш К.К., Шаталов Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1905.

17. Tzeng J.-K., Hou S.-S. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 4. P. 1281.
18. Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nestorova N.A., Gofman I.V., Bochek A.M., Poltoratsky G.M., Panarin E.F. // *Abstrs 6 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems"*. St. Petersburg, 2008. P-102.
19. Бочек А.М., Nishiyama Sh., Забивалова Н.М., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Полторацкий Г.М., Панарин Е.Ф. // *Высокомолек. соедин.* А. 2010. Т. 52. № 8. С. 1379.
20. Васильева Г.Г., Волкова Л.А., Петропавловский Г.А., Симанович И.Е. // *Cell. Chem. Technol.* 1977. V. 11. № 6. P. 639.
21. 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.
22. Симанович И.Е., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г. // *Журн. прикл. химии*. 1991. Т. 64. № 3. С. 626.
23. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
24. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные М.: Мир, 1974. Т. 1.
25. Белами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
26. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.