

КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

© Ю. А. Егоров, Г. А. Шандрюк, М. И. Виноградов, И. С. Левин,
А. Н. Тавторкин, В. Г. Куличихин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: yuegor@googlemail.com

Поступила в Редакцию 2 декабря 2021 г.
После доработки 10 января 2022 г.
Принята к публикации 14 февраля 2022 г.

На основе смесей твердых растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде или его моногидрате и поли-N-винилпирролидона и последующего их перевода в вязкотекучее состояние получены гидрофильные композитные волокна различного состава. Исследовано реологическое поведение систем целлюлозы и поли-N-винилпирролидона в N-метилморфолин-N-оксиде с различным содержанием воды. Показано, что при содержании поли-N-винилпирролидона до 30 мас% по отношению к целлюлозе и температуре 100–120°C рассматриваемые системы представляют собой эмульсии, реологическое поведение которых определяется особенностями дисперсной фазы, характером межфазной границы и ее устойчивостью в процессе деформирования. Дисперсная фаза поли-N-винилпирролидона, как и его предварительная иммобилизация на целлюлозе, не приводит к ухудшению реологических свойств расплава, что позволяет в условиях, аналогичных условиям формования гидратцеллюлозных волокон, получать композитные волокна. Результаты исследования волокон методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствуют о плотной микрофибриллярной структуре волокна без дополнительного упорядочения, вызванного взаимодействием фаз, и интенсивном межфазном взаимодействии компонентов. Механические характеристики волокон, определенные методом испытания на разрыв, сопоставимы с показателями гидратцеллюлозных волокон.

Ключевые слова: целлюлоза; поли-N-винилпирролидон; N-метилморфолин-N-оксид; полимерные смеси; волокна; морфология; структура

DOI: 10.31857/S0044461822010121

Практически неограниченная доступность целлюлозы как возобновляемого биополимера, расширение областей использования и возрастающие требования к материалам из природного сырья определяют постоянный интерес к поиску эффективных методов ее переработки и получению новых композиционных материалов, содержащих в качестве компонента целлюлозу [1]. Особый интерес представляют гидрофильные полимерные системы на основе целлюлозы, структурно-функциональные свойства которых определяются межмолекулярными водородными связями. Результатам исследования свойств композиций целлюлозы с синтетическими и природными полимерами

для последующего получения волокон, пленок, гелей различного назначения и материалов на их основе посвящены работы [2–4].

Возможность прямого растворения целлюлозы и ее производных в оксидах третичных аминов, в частности в N-метилморфолин-N-оксиде, позволила получать композитные волокна с новыми функциональными свойствами [5–8]. Так, были получены и исследованы системы целлюлозы с крахмалом, карбоксиметилированным хитином, полиэтилениминном, хитозаном [9], а также фиброином шелка [10]. Способность целлюлозы и фиброина образовывать растворы в N-метилморфолин-N-оксиде в широком

интервале концентраций была использована для получения волокон с улучшенными механическими характеристиками и биосовместимостью по сравнению с гидратцеллюлозными волокнами.

В работе [11] исследовано реологическое поведение систем целлюлозы и сополимеров полиакрилонитрила в N-метилморфолин-N-оксиде, их совместные структурные превращения в процессе получения волокна и показана возможность получения новых композитных волокон — прекурсоров углеродных волокон. Отмечено, что введение сополимеров полиакрилонитрила способно ингибировать отдельные стадии процесса термической деструкции целлюлозы.

Образование растворов целлюлозы с другими полимерами в апротонных полярных растворителях, в том числе в ионных жидкостях, еще не является успешной предпосылкой для получения гомогенного волокна. Возникающие по мере удаления растворителя в процессе регенерации (коагуляции) ограниченные взаимодействия фрагментов полимерных цепей инициируют образование отдельных фаз компонентов системы [10, 12].

Так, результаты исследования структуры волокон, полученных из целлюлозы и полиакрилонитрила, растворенных в алкилпроизводных имидазолилхлорида, дают основание утверждать, что компоненты не образуют непрерывной фазы, что подтверждается способностью каждого компонента растворяться в диметилформамиде и куоксене раздельно [13]. Введение полиакрилонитрила привело к ухудшению прочностных характеристик волокна. Установлено, что только системы целлюлозы и ароматических полиамидов в ионных жидкостях дают гомогенные растворы, из которых возможно получение волокон [14]. В противоположность им алифатические полиамиды и полиакрилонитрил не образуют гомогенных растворов, и полученные из этих систем волокна проявляют неудовлетворительные механические характеристики. Исследованию образования композитных волокон из целлюлозы и родственных ей полисахаридов — карбоксиметилцеллюлозы, карбамата целлюлозы, ксантана, ксилана, кабоксиметилксилана, крахмала и некоторых камедей из N-метилморфолин-N-оксида, ионных жидкостей и раствора щелочи посвящены работы [15, 16]. Несмотря на структурное сходство полимеров, в большинстве случаев наблюдалась тенденция к разделению на отдельные фазы. Тем не менее композитные волокна могут быть получены методом сухо-мокрого формования из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, алкилимидазолилацетате и мокрого формования из щелочного раствора. При этом свойства волокон, полученных из растворов

в N-метилморфолин-N-оксиде и алкилимидазолилацетате, оказались сходны. Следует отметить, что во всех рассмотренных выше случаях введение второго компонента — полисахарида приводило к снижению кристалличности и в той или иной степени к ухудшению показателя прочности волокна на разрыв.

Известно, что многие водорастворимые синтетические полимеры, в частности поли-N-винилпирролидон, способны образовывать водородные связи и интерполимерные комплексы с макромолекулами целлюлозы, ее производными и другими полимерами природного происхождения [17]. Способность поли-N-винилпирролидона влиять на поведение широкого круга лекарственных средств в физиологических условиях, нетоксичность и биосовместимость определили успех его использования в качестве важной составляющей при создании лекарственных форм с улучшенной биодоступностью действующего активного компонента [18]. Его композиции с целлюлозой, как биоразлагаемой основой, могли бы стать перспективными в решении таких биомедицинских задач, как получение систем для направленной доставки лекарственных средств, мембранных материалов и пленок с улучшенными сорбционными, антибактериальными и другими свойствами по сравнению с целлюлозными материалами [19].

Методологические подходы к получению новых композиционных материалов и волокон на основе целлюлозы и поли-N-винилпирролидона нашли отражение в ряде публикаций [20–22]. Так, в работе [23] исследованы волокнистые материалы из нанокристаллической целлюлозы и поли-N-винилпирролидона, содержащие наночастицы серебра в качестве бактерицидной добавки, полученные электроформованием. Авторами отмечен ряд их преимуществ перед традиционными перевязочными материалами, в том числе улучшенные антибактериальные свойства. Получение композиционных мембран и пленок из нанокристаллической целлюлозы и поли-N-винилпирролидона для доставки лекарственных средств и отличающихся устойчивостью к действию ферментов описано в работе [24].

Некоторым закономерностям физико-химического поведения смесей целлюлозы и поли-N-винилпирролидона, их совместности и структуре получаемых волокон и пленок посвящены соответственно работы [25, 26]. Полученные результаты свидетельствуют о протекании процесса фазового распада при коагуляции из системы N-метилморфолин-N-оксид–диметилформамид и возможности получения структурно-однородного материала из системы диметилсульфоксид–параформальдегид.

Цель работы — исследование реологического поведения систем целлюлозы и поли-N-винилпирролидона в N-метилморфолин-N-оксиде, получение композитных волокон и изучение их структуры, термических и механических свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали порошковую древесную целлюлозу Байкальского целлюлозно-бумажного комбината со степенью полимеризации 600 ± 10 , содержанием влаги $8 \pm 1\%$ и массовым содержанием α -целлюлозы $94 \pm 1\%$, поли-N-винилпирролидон (pharmaceutical grade, BASF Pharma) с торговыми наименованиями Kollidon K-17 ($M_w = 7\text{--}11$ кг·моль⁻¹) и Plasdone K-30 ($M_w = 50\text{--}60$ кг·моль⁻¹), далее обозначаемые как поли-N-винилпирролидон K-17 и поли-N-винилпирролидон K-30 соответственно, а также предотвращающий деструкцию целлюлозы пропилгаллат (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 820599). В качестве растворителя использовали N-метилморфолин-N-оксид (>98.0%, Demochem) с содержанием воды 8–10% и его моногидрат, содержащий 13.3% воды. Дистиллированную воду (2.5 мкСим·см⁻¹) получали, используя лабораторный монодистиллятор Puredist PD 8R (Lauda GFL).

Для получения композитных волокон были приготовлены твердые растворы целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (или моногидрате N-метилморфолин-N-оксида) с различным содержанием поли-N-винилпирролидона. Рассчитанные для приготовления 10 г 16 или 12%-ного твердого раствора целлюлозы с содержанием 5–30% поли-N-винилпирролидона количества реагентов, взвешенные с точностью ± 0.0005 г, переносили в герметично закрывающуюся емкость и интенсивно перемешивали в течение 5 мин. Далее смесь переносили в фарфоровую ступку и осуществляли твердофазную активацию — получение твердого раствора путем интенсивного перетиравания смеси в течение 2–3 мин при комнатной температуре.

Иммобилизацию поли-N-винилпирролидона на целлюлозе выполняли в водном растворе. Навеску 2.5 г поли-N-винилпирролидона переносили в стакан, добавляли 50 мл дистиллированной воды и перемешивали до полного растворения (30 мин). Далее в полученный раствор вносили 5 г целлюлозы и оставляли при перемешивании на 3 сут. Твердую фазу отделяли на стеклянном фильтре и сушили при 100°C в течение 12 ч. Полученный продукт использовали для получения 16%-ного твердого раствора. Предварительно, для доказательства иммобилизации поли-N-винилпирролидона на целлюлозе, были заре-

гистрированы ИК-спектры целлюлозы, поли-N-винилпирролидона и продукта их взаимодействия.

Получение композитных волокон методом сухо-мокрого формования осуществляли на капиллярном реометре Rheoscope 1000 (CEAST), снабженном системой намотки. Приготовленную смесь в количестве 8–10 г вносили в нагревательный узел (термостатируемую камеру) реометра, дополнительно уплотняли, нагревали и выдерживали при заданной температуре (100–130°C) в течение 40–45 мин. Стабильное истечение раствора достигалось при использовании капилляра длиной 20 мм и диаметром 0.5 мм. Скорость подачи раствора составляла 2 мм·мин⁻¹, скорость намотки волокна — 50–90 м·мин⁻¹. Высота воздушного зазора между капилляром и коагулянт (дистиллированной водой) составляла 50–80 мм. Полученные волокна выдерживали в дистиллированной воде с четырехкратной заменой каждые 30 мин.

Для определения интервала температур начала плавления твердых растворов и их полной гомогенизации, а также изменения их морфологии использовали метод поляризационной оптической микроскопии (микроскоп Voetius, VEB Kombinat Nadema) с нагреваемой поверхностью. Для этого небольшое количество твердого раствора помещали на предметное стекло и сверху накрывали покровным стеклом. Далее фиксировали температуру, отвечающую моменту изменения фазового состояния, при необходимости используя интерференционные светофильтры. С помощью этого же микроскопа анализировали морфологию твердых струй (экструдатов) — предшественников композитного волокна.

Реологическое поведение полученных растворов изучали на ротационном реометре Physica MCR 301 (Anton Paar) в рабочем узле конус–плоскость (диаметр 25 мм) в условиях непрерывного режима деформирования в интервале скоростей сдвига $10^{-3}\text{--}10^3$ с⁻¹. Пробу раствора, отобранную при истечении из капилляра, помещали в термостатируемую измерительную ячейку. Были определены зависимости вязкости при установившемся сдвиговом течении от напряжения и скорости сдвига, а также модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') от частоты (ω) в осцилляционном режиме. Измерения проводили в интервале температур 100–120°C.

Термическое поведение волокон исследовали на приборе DSC 823e (Mettler Toledo). Измерения проводили в алюминиевых тиглях объемом 40 мкл с перфорацией в интервале температур 20–200°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹. Расход инертного газа (азот) составлял 50 мл·мин⁻¹.

Для рентгеновской дифрактометрии использовали установку Rigaku Rotaflex RU-200, оснащенную вращающимся медным анодом (линейный фокус $0.5 \cdot 10$ мм, режим работы источника 50 кВ–100 мА, длина волны характеристического $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, вторичный графитовый монохроматор), горизонтальным гониометром D-Max/V и сцинтилляционным детектором. Рентгеновскую съемку производили в геометрии на «прохождение» по схеме Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне 5 – 40° при скорости $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ с шагом сканирования 0.04° . Измерения проводили при комнатной температуре. В качестве объектов использовали пучки из 100–150 моноволокон, которые закрепляли на плоской квадратной алюминиевой рамке перпендикулярно плоскости вращения детектора (экваториальное положение).

Морфологию композитных волокон исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Phenom XL G2 (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Сколы волокон получали охлаждением и изломом их в жидком азоте с последующим напылением токопроводящего металлического слоя на установке автоматического вакуумного напыления Cressington Sputter Coater 108 Auto (Cressington Scientific Instruments).

Механические свойства волокон — модуль Юнга (E), прочность (σ_{max}) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_{max}) определяли на разрывной машине для испытания конструкционных материалов И11М (ООО «Точприбор-КБ») при скорости растяжения $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$, температуре 22 – 24°C и относительной влажности воздуха 25 – 30% согласно ГОСТ 11262–80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение», длина образца 10 мм.

Элементный анализ на содержание азота с целью определения количества поли-N-винилпирролидона и N-метилморфолин-N-оксида, содержащихся в волокнах, выполнен на CHNS-анализаторе элементного состава органических соединений Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific) в условиях динамической вспышки.

Обсуждение результатов

Для получения композитных волокон из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде методом сухо-мокрого формования необходима исчерпывающая информация о растворимости каждого компонента системы, структурно-реологическом и фазовом состоянии раствора и его морфологии.

Несмотря на способность индивидуальных компонентов проявлять сродство к выбранному растворителю и ожидаемое взаимодействие между ними, одновременное их присутствие в выбранном растворителе приводит, как правило, к образованию гетерофазных систем [27, 28]. Известно лишь несколько композиций, содержащих целлюлозу, в которых компоненты проявляют полную взаимную совместимость [29–31], в то время общим правилом при смешении является формирование эмульсий. Можно предположить, что физико-химическое взаимодействие N-метилморфолин-N-оксида с целлюлозой будет влиять на возможность реализации аналогичных систем N-метилморфолин-N-оксид–поли-N-винилпирролидон и целлюлоза–поли-N-винилпирролидон. Как было уже отмечено во введении, присутствие в макромолекулах комплементарных функциональных групп является более существенным фактором, определяющим их возможную совместимость, чем различия в жесткости двух типов макромолекул [32].

Ранее методами оптической микроскопии и лазерной микроинтерферометрии была исследована растворимость поли-N-винилпирролидона в N-метилморфолин-N-оксиде и совместимость этих растворов с растворами целлюлозы в том же растворителе [33]. Полученные результаты позволили сделать вывод, что растворы поли-N-винилпирролидона и целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде или его моногидрате полностью совместимы лишь при небольших концентрациях поли-N-винилпирролидона (до 5%). Увеличение содержания поли-N-винилпирролидона до 20% приводит к расслоению системы и образованию эмульсии с дисперсной фазой раствора поли-N-винилпирролидона.

Моделирование формования волокон и пленок из совместного раствора целлюлозы и поли-N-винилпирролидона при взаимодействии 14%-ного раствора целлюлозы с иммобилизованным поли-N-винилпирролидоном различной молекулярной массы и осадителя — воды при 25 и 65°C привело к заключению, что иммобилизованный на целлюлозе поли-N-винилпирролидон в силу его гидрофильного характера не будет способствовать формированию плотного поверхностного слоя пленки [33, 34].

Для определения оптимальных условий получения композитных волокон на основе целлюлозы из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде изучены особенности реологического поведения систем целлюлоза–поли-N-винилпирролидон низкой и средней молекулярной массы. Растворы, пригодные для формования волокон, должны характеризоваться вязкостью 10^3 – $10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$ при температуре 90 – 120°C [8].

Содержание целлюлозы выше 18% приводит к их высокой структурированности, обусловленной сильным межцепным взаимодействием, проявляющейся в неньютоновском поведении, и менее интенсивным ростом компонент комплексного модуля упругости с частотой по сравнению с растворами гибкоцепных полимеров в области линейной вязкоупругости. Введение поли-N-винилпирролидона в количестве от 5 до 30 мас% по отношению к целлюлозе приводит к образованию гетерофазных систем — эмульсий. Сами же растворы поли-N-винилпирролидона в моногидрате N-метилморфолин-N-оксида при содержании 5–20% характеризуются относительно низкими значениями эффективной вязкости (10^{-2} – 10^{-1} Па·с) при напряжениях сдвига 10^{-1} – 10 Па и температуре 100–120°C.

Увеличение содержания маловязкой дисперсной фазы в эмульсии закономерно должно приводить к уменьшению вязкости гетерофазной системы в целом. Очевидно, что этот эффект будет зависеть от молекулярной массы полимера дисперсной фазы и температуры, определяя таким образом морфологию системы.

В области рассматриваемых концентраций растворы целлюлозы являются дисперсионной средой, в то время как раствор поли-N-винилпирролидона частично совместим с раствором целлюлозы (до 5%), а свыше того образует дисперсную фазу. В интервале напряжений сдвига 1– 10^2 Па рассматриваемые системы проявляют неньютоновский характер течения, причем введение раствора поли-N-винилпирролидона снижает не только вязкость, но и эффект ее аномалии (рис. 1, а). Повышение молекулярной массы по-

ли-N-винилпирролидона (50–60 кг·моль⁻¹) несколько снижает эффект падения вязкости эмульсий с повышением напряжения по сравнению с раствором целлюлозы (рис. 1, б). Снижение степени аномалии вязкости было отмечено уже для 7%-ного раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде при 85°C при добавлении альбумина, полиэтиленimina и поли-N-винилпирролидона и связано с изменением надмолекулярной структуры растворов целлюлозы [32].

В условиях малоамплитудной осцилляции не происходит столь существенной деформации капель дисперсной фазы, как при стационарном сдвиге, поэтому измеряемые характеристики практически не зависят от присутствия дисперсной фазы, оставаясь в зоне линейной вязкоупругости, т. е. темпа роста с частотой $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$. Точка кроссовера находится при частоте ~ 10 с⁻¹, и ей соответствует значение модулей упругости и потерь $\sim 6 \cdot 10^3$ Па (рис. 2, а). При превышении данной частоты упругая реакция композиции становится превалирующей. В частности, комплекс реологических свойств свидетельствует о возможности успешного формирования волокон из исследованных эмульсий.

Системы, содержащие поли-N-винилпирролидон средней молекулярной массы (рис. 2, б), характеризуются большей эластичностью в области низких частот деформирующей нагрузки, по-видимому, за счет более высокой прочности межфазных границ, проявляя в то же время достаточную способность к течению. Точка кроссовера сдвигается в область более высоких напряжений, оставаясь при той же частоте 10 с⁻¹.

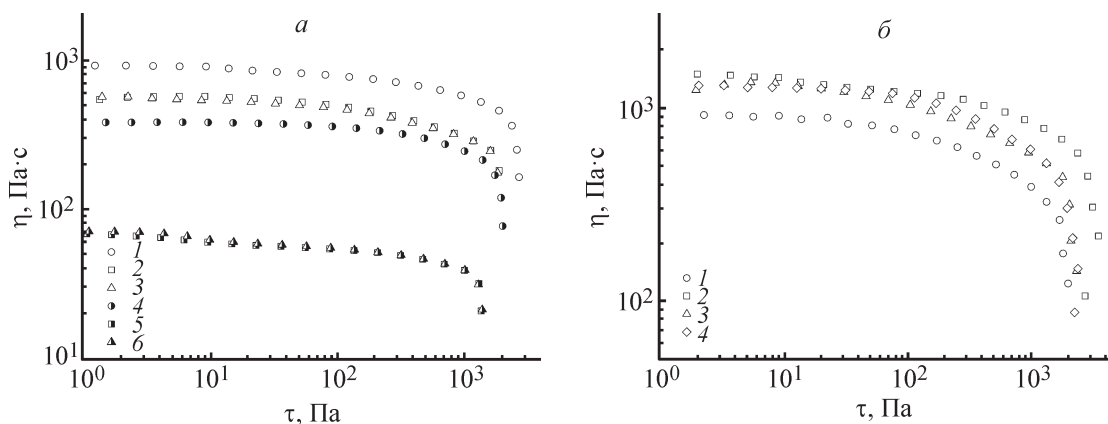


Рис. 1. Кривые течения (а) 16%-ного раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2) и 20% (3) поли-N-винилпирролидона К-17 в N-метилморфолин-N-оксиде, при 120°C, 12%-ного раствора целлюлозы (4) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (5) и 20% (6) поли-N-винилпирролидона К-17 в моногидрате N-метилморфолин-N-оксида, при 100°C; (б) 16%-ного раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2), 20 (3) и 30% (4) поли-N-винилпирролидона К-30 в N-метилморфолин-N-оксиде, при 120°C.

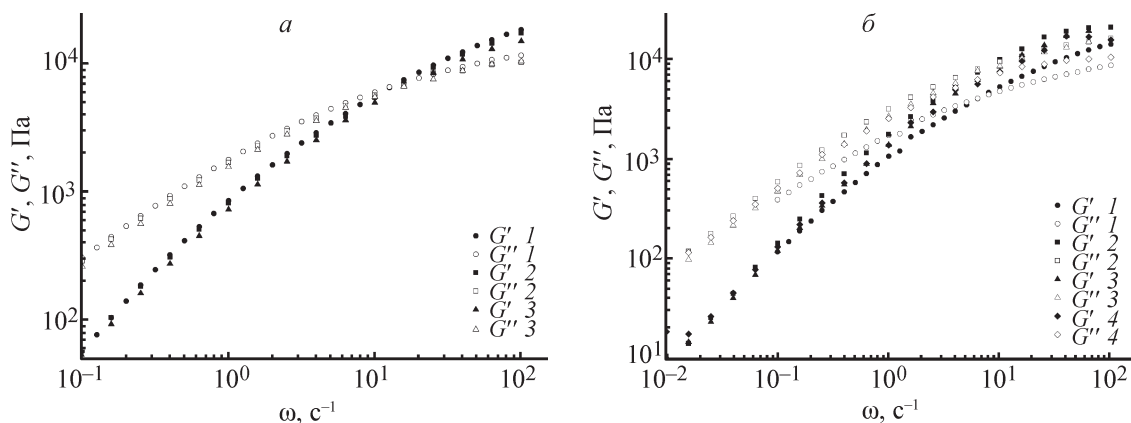
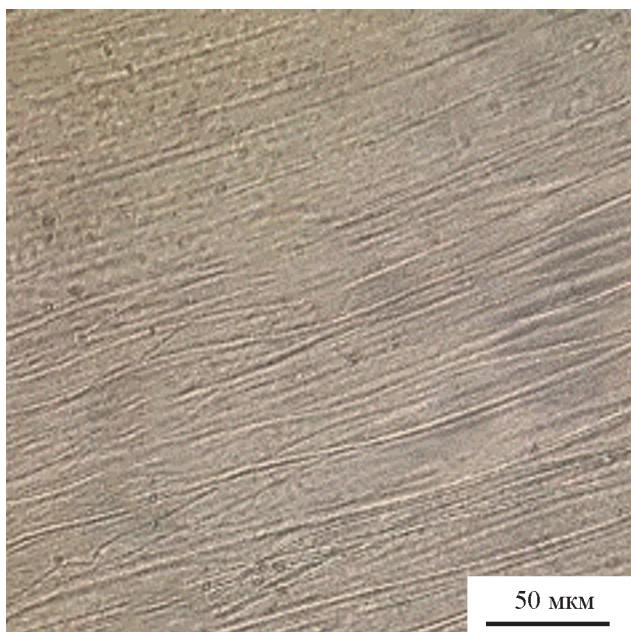


Рис. 2. Частотные зависимости модулей упругости и потерь (а) для 16%-ного раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2) и 20% (3) поли-N-винилпирролидона К-17 в N-метилморфолин-N-оксиде, при 100°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па; (б) для 16%-ного раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2), 20 (3) и 30% (4) поли-N-винилпирролидона К-30 в N-метилморфолин-N-оксиде, при 120°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па.

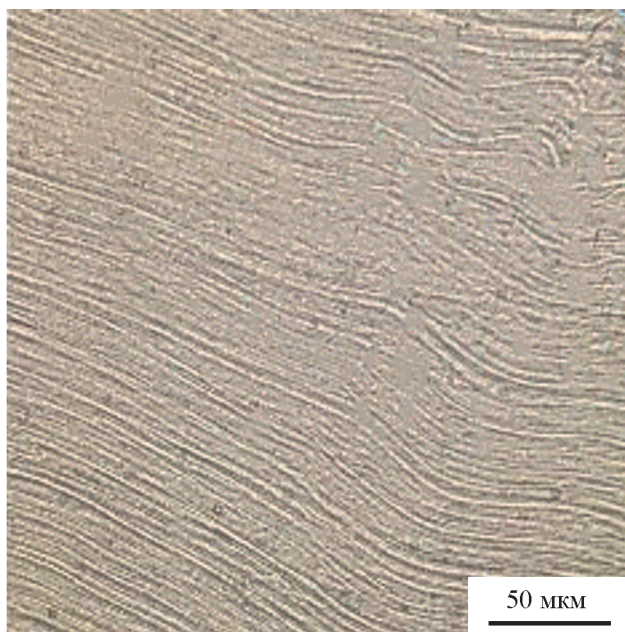
Реологическое поведение рассмотренных систем является характерным для эмульсий, образованных растворами двух полимеров в одном и том же растворителе. Максимальная эффективная вязкость системы в области низких напряжений сдвига в большой степени определяется размером и стабильностью капель дисперсной фазы, в то время как при высоких напряжениях сдвига — ее способностью к деформированию и свойствами межфазной границы. При этом следует отметить, что образование водородных

связей между целлюлозой и поли-N-винилпирролидоном, отмеченное ранее и зависящее от молекулярной массы последнего, практически не проявляется на уровне реологического поведения смесевых систем, но имеет решающее значение в образовании границы раздела фаз исследуемых систем и их устойчивости в процессе формирования волокон.

Структурная организация гидратцеллюлозных волокон, получаемых из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, определяется конкурентными процессами



а



б

Рис. 3. Морфология деформированных смесей 10 (а) и 20%-ного раствора (б) поли-N-винилпирролидона К-17 в 16%-ном растворе целлюлозы при температуре 120°C.

ориентации, коагуляции и образования упорядоченной фазы [35, 36]. В случае получения композитных волокон их морфология определяется размером, формой и распределением дисперсной фазы, совместимостью полимеров в растворе, скоростью коагуляции (фазового распада), а также величинами напряжения или скорости сдвиговой нагрузки. Присутствие комплементарных функциональных групп, как условие адгезии между фазами, а также реализация микрофибриллярной морфологии композитного волокна предпочтительны для достижения хороших механических характеристик получаемого волокна [37]. Так, сдвиговое деформирование эмульсий поли-N-винилпирролидона в растворе целлюлозы в процессе формования волокна приводит к фибриллярной морфологии экструдата (рис. 3).

Поскольку поли-N-винилпирролидон является водорастворимым полимером, использование воды в качестве осадителя должно приводить к уменьшению его содержания в композитном волокне. Прежде всего о его содержании в композитном волокне можно судить по содержанию азота. Наши эксперименты показали, что остаточное содержание азота в целлюлозном волокне после нескольких стадий промывки водой и приходящегося на N-метилморфолин-N-оксид не превышает 0.02%. Отсюда следует, что количество азота в волокне, превышающее приведенное значение, отражает содержание в нем поли-N-винилпирролидона.

Расчетное содержание азота с учетом относительной влажности образца 8–10% вычислено по формуле

$$\%N = 14m_{\text{П}}/111m_{\text{Ц+П}}(100 - \%В), \quad (1)$$

где $m_{\text{П}}$ — масса поли-N-винилпирролидона в смеси, $m_{\text{Ц+П}}$ — масса смеси, $(100 - \%В)$ — учет влажности, 14 — атомная масса азота ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), 111 — молекулярная масса звена поли-N-винилпирролидона ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), и приведено в табл. 1.

Результаты элементного анализа волокон после их формования и дополнительной промывки дистиллированной водой (табл. 1) показывают, что уве-

личение содержания поли-N-винилпирролидона в растворе для формования и свежеформованном волокне приводит к интенсивному снижению его количества в готовом волокне в процессе каждой последующей промывки. Таким образом, исследуемые волокна содержали от 5 до 10% поли-N-винилпирролидона (с учетом оценочного содержания воды ~8%), что ниже, чем было в растворе для формования, и подтверждает существенную иммобилизацию поли-N-винилпирролидона на целлюлозе в результате образования водородных связей. Использование процедуры предварительной иммобилизации поли-N-винилпирролидона в водной среде приводит к повышению его содержания в волокне от 5.5 до 6.5%.

Гидратцеллюлозные волокна (рис. 4, а), полученные из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, характеризуются гладкой поверхностью и характерной микрофибриллярной морфологией. Поверхность композитных волокон имеет умеренно выраженную шероховатость, которая может быть следствием взаимодействия поверхности экструдата с водой и частичным переходом поли-N-винилпирролидона в водную среду как в результате диффузионного контакта в процессе коагуляции, так и в процессе дополнительной промывки (рис. 4, а, б). Структура поверхности сколов также свидетельствует о микрофибриллярной структуре с латеральным расщеплением фибрилл без дефектов и очевидных признаков макроскопического выделения фазы поли-N-винилпирролидона.

Композитные волокна целлюлозы с иммобилизованным поли-N-винилпирролидоном, полученные из гомогенных растворов в N-метилморфолин-N-оксиде (рис. 4, д, е), характеризуются регулярной организацией. Это согласуется с результатами исследования структуры композитных волокон целлюлозы с некоторыми природными и синтетическими полимерами, полученных из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде [10, 38, 39], и целлюлозы с м-арамидам, полученных из растворов в ионных жидкостях [14].

Отметим, что исследованные композитные волокна образуют плотную монолитную структуру, образование которой обеспечивается достаточным

Таблица 1
Содержание азота в композитных волокнах

Массовое соотношение целлюлоза:поли-N-винилпирролидон	Содержание азота, % (найденно/вычислено)
95:5	0.55 ± 0.05/0.60
90:10	0.75 ± 0.05/1.10
85:15	0.90 ± 0.05/1.60
80:20	1.05 ± 0.05/2.20

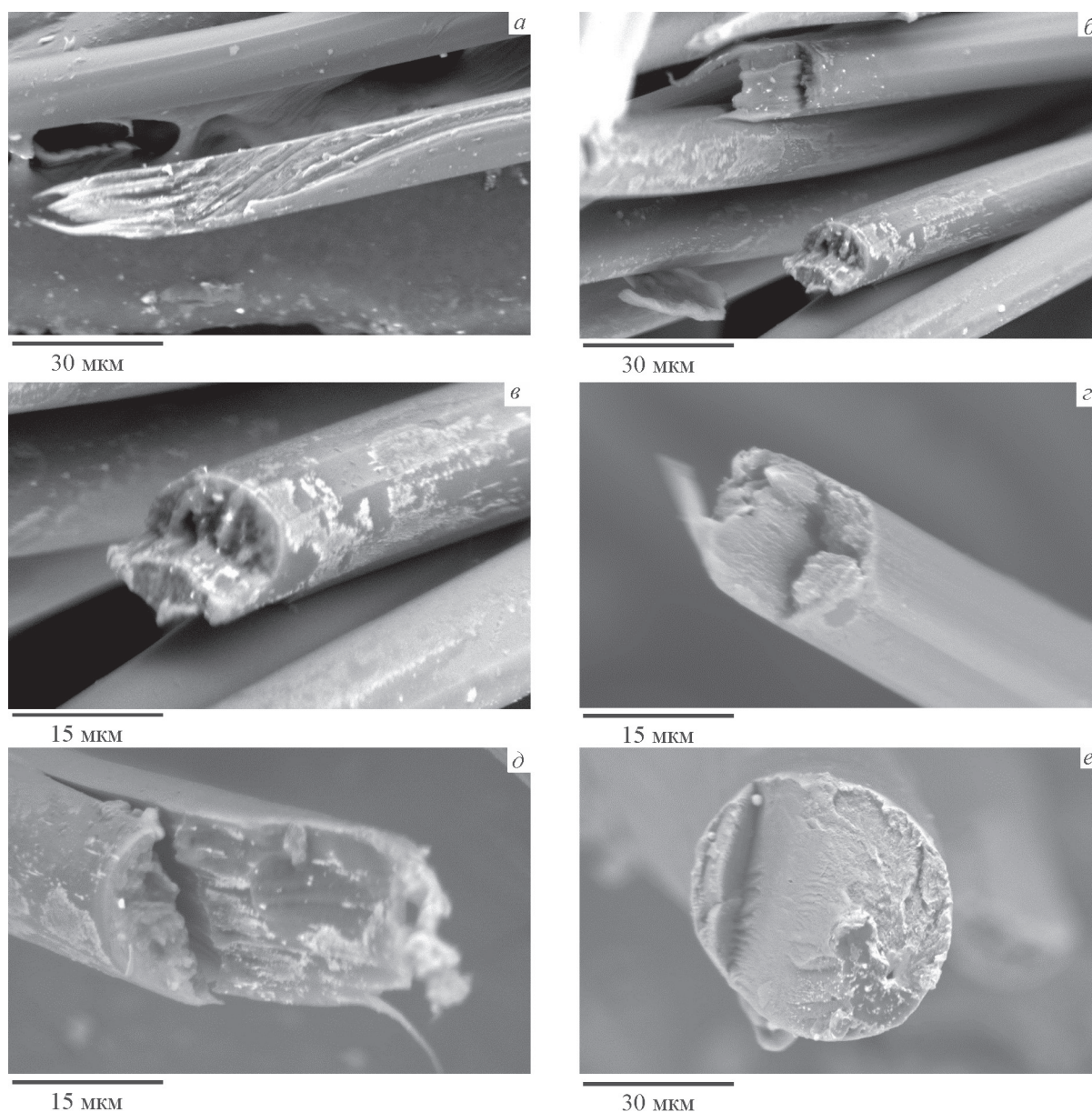


Рис. 4. Изображения сколов гидратцеллюлозного волокна (а); композитных волокон целлюлоза–поли-N-винилпирролидон, полученных из раствора целлюлозы, содержащего 10 (б, в) и 20% (г) поли-N-винилпирролидона К-17; композитных волокон целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон К-17 (д) и целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон К-30 (е).

адгезионным взаимодействием между фазами и вязкоупругими характеристиками формируемого раствора, что должно определять удовлетворительные механические характеристики получаемых волокон.

Дифракционная картина гидратцеллюлозного волокна, полученного из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, характеризуется основными рефлексами с угловыми положениями $2\theta = 12.1^\circ$, 20.0° и 21.9° (рис. 5, а, б), отвечающими кристаллографическим плоскостям (110), (110), (020), и свидетельствует о структурной организации волокна целлюлозы II,

т. е. полиморфа целлюлозы, получаемого в процессе мерсеризации нативной целлюлозы или при регенерации ее производных [40].

Дифрактограмма поли-N-винилпирролидона характеризуется диффузным рефлексом отражения с угловым положением $2\theta = 12.5^\circ$, соответствующим псевдокристаллической фазе, и гало с максимумом около 20.2° , указывающим на существование ближнего порядка в упорядоченных аморфных регионах [41]. Эти структурные данные отражают мезоморфный характер взаимной упаковки цепей поли-N-винил-

пирролидона, приводящей к ориентационной упорядоченности макромолекулы в целом. Полученные композитные волокна характеризуются аморфно-кристаллической структурой. Положение рефлексов, соответствующих целлюлозе II двух образцов композитных волокон с различным содержанием поли-N-винилпирролидона, остается без изменений (рис. 5, а), что говорит об отсутствии взаимодействия кристаллической фазы целлюлозы в процессе иммобилизации поли-N-винилпирролидона и структурной неизменности непрерывной фазы при получении волокна. На это также указывает и сопоставимая ширина рефлексов.

При очевидной возможности наложения рефлексов компонентов и неизменности кристаллической фазы целлюлозы нельзя исключать структурные изменения, вызванные увеличением содержания поли-N-винилпирролидона в волокне за счет образования новых водородных связей и межфазного вклада аморфных компонент. Показано, что образование композитных пленок и волокон приводит к образованию полностью аморфной фазы поли-N-винилпирролидона [42, 43]. Но это возможно лишь в случае хорошей совместимости компонентов. Тенденция к образованию межмолекулярных водородных связей между компонентами композитного волокна также может способствовать стабилизации мезоморфной фазы в области межфазной границы.

Характер рефлексов целлюлозы II на дифрактограммах композитных волокон, содержащих иммобилизованный поли-N-винилпирролидон (рис. 5, б), свидетельствует об отсутствии дополнительного

упорядочения, вызванного его иммобилизацией. Очевидно, что небольшое количество иммобилизованного поли-N-винилпирролидона (~5%) в композитном волокне не влияет на структурную организацию целлюлозных фибрилл в процессе вытяжки волокна. Увеличение молекулярной массы иммобилизованного поли-N-винилпирролидона не приводит к изменению общей дифракционной картины. Сопоставимая ширина рефлексов композитных волокон, содержащих иммобилизованный поли-N-винилпирролидон, и гидратцеллюлозного волокна, определяемая размером кристаллитов, может указывать на преимущественное участие в межмолекулярных взаимодействиях только аморфной фазы, содержащей в достаточном количестве также молекулы воды.

Полученные данные не позволяют провести оценку возможных структурных дефектов в ориентированных доменах, вызванных взаимодействием макромолекул компонентов волокна. Также отсутствуют признаки образования упорядоченных кристаллических структур в полученных композитных волокнах.

Исходные образцы содержат воду в количестве 5–8%, удаление которой в процессе нагревания отвечает изменению энтальпии системы при первом цикле нагрева. Термическое поведение композитного волокна (рис. 6, а, кривая 1), полученного из 16%-ного раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде, содержащего 20% поли-N-винилпирролидона К-17, характеризуется несколькими последовательными эндотермическими пиками при 144, 152 и 168°C, по-видимому обусловленными увеличением

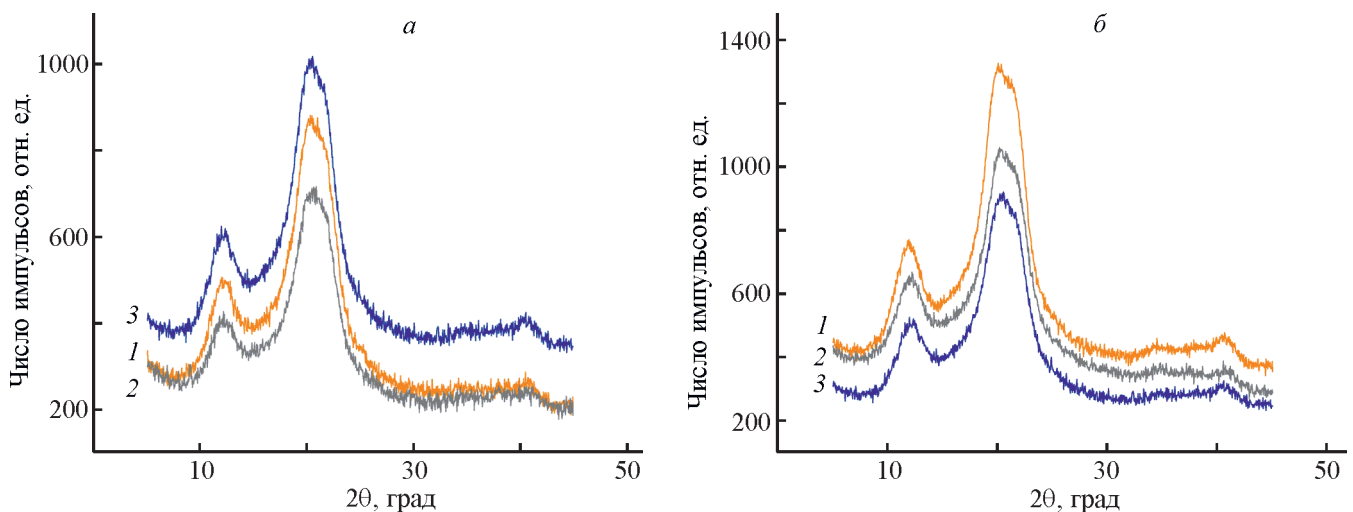


Рис. 5. Дифрактограммы (а) композитных волокон целлюлоза–поли-N-винилпирролидон, полученных из раствора целлюлозы, содержащего 10 (1), 20% (2) поли-N-винилпирролидона К-17, и гидратцеллюлозного волокна (3); (б) композитного волокна целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон К-17 (1), целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон К-30 (2) и гидратцеллюлозного волокна (3).

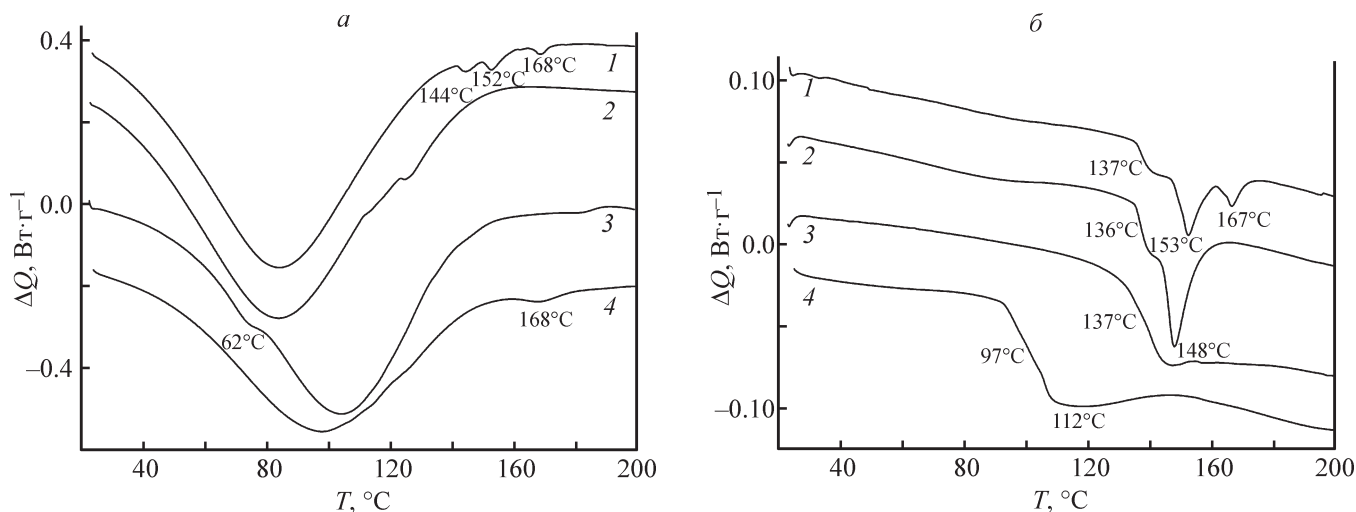


Рис. 6. Термограмма первого нагрева (*a*) композитного волокна целлюлоза–поли-N-винилпирролидон (1), целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон (2), поли-N-винилпирролидона (3) и гидратцеллюлозного волокна (4); второго нагрева (*б*) композитного волокна целлюлоза–поли-N-винилпирролидон (1), целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон (2), поли-N-винилпирролидона (3) и гидратцеллюлозного волокна (4).

количества водородных связей между полимерами и разрушением мезоморфной фазы поли-N-винилпирролидона. В случае композитного волокна с иммобилизованным поли-N-винилпирролидоном (рис. 6, *a*, кривая 2) эти эффекты не наблюдаются. Излом на термограмме поли-N-винилпирролидона (рис. 6, *a*, кривая 3) свидетельствует о снижении температуры стеклования до 62°C за счет пластифицирующего действия воды. Согласно результатам второго нагрева (рис. 6, *б*, кривая 3), используемый поли-N-винилпирролидон характеризуется температурой стеклования 136–137°C.

В термограммах второго нагрева композитных волокон (рис. 6, *б*, кривые 1 и 2) проявляются пики, соответствующие температурам стеклования 137 и 136°C, и заметные эндотермические эффекты при 153, 167 и 148°C. Следует отметить, что характерное для гидратцеллюлозного волокна изменение теплоемкости при 97°C (рис. 6, *б*, кривая 4), отвечающее релаксационному переходу второго рода и связанное с подвижностью сегментов аморфных кластеров средней упаковки целлюлозы [44], практически отсутствует в композитных волокнах (рис. 6, *б*, кривые 1 и 2). Можно предположить, что присутствие поли-N-винилпирролидона и образование дополнительных водородных связей затрудняет подвижность сегментов, ответственных за этот переход. Об эффективном межмолекулярном взаимодействии сегментов целлюлозы и поли-N-винилпирролидона в композитном волокне может свидетельствовать изменение температуры стеклования [26].

Проявляющиеся в результате первого нагрева и хорошо воспроизводимые в результате второго нагрева эндотермические эффекты при 153 и 167°C (рис. 6, *a*, *б*, кривые 1) и 148°C (рис. 6, *б*, кривая 2), отмеченные ранее для композитных волокон, можно соотнести с изменением межмолекулярного взаимодействия после связывания воды поли-N-винилпирролидоном.

Образование термодинамически выгодных межфазных доменов с участием поли-N-винилпирролидона, вызываемое перераспределением в системе межслоевых водородных связей в композитном волокне, подтверждает также эндотермический эффект при температуре 112°C для гидратцеллюлозного волокна в результате второго нагрева (рис. 6, *б*, кривая 4) [45].

Таким образом, характер термического поведения композитных волокон в рассматриваемой области температур определяется межмолекулярным взаимодействием аморфных областей целлюлозы и поли-N-винилпирролидона с участием водородных связей в области межфазной границы.

Гидратцеллюлозные волокна, получаемые при формировании из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, характеризуются высокой ориентацией кристаллических доменов, определяющей высокие значения модуля Юнга, прочности и относительно небольшие удлинения при разрыве.

Согласно полученным данным (табл. 2), композитные волокна, содержащие 5–20% поли-N-винилпирролидона в виде дисперсной фазы, характеризуются сопоставимыми значениями прочности и удлинения

Таблица 2

Механические свойства композитных волокон (содержание целлюлозы в растворе для формования 16%)

Волокно	Соотношение компонентов, %	Диаметр, мкм	Модуль Юнга E , ГПа	Прочность σ_{\max} , МПа	Относительное удлинение ε_{\max} , %
Целлюлоза	100	17 ± 2	38 ± 7	590 ± 70	10 ± 2
Целлюлоза–поли- <i>N</i> -винилпирролидон	95:5	15 ± 3	31 ± 7	520 ± 80	7 ± 2
	90:10	16 ± 4	25 ± 6	550 ± 75	8 ± 2
	85:15	15 ± 4	20 ± 5	560 ± 80	8 ± 2
	80:20	16 ± 3	28 ± 5	590 ± 80	8 ± 2
Целлюлоза–поли- <i>N</i> -винилпирролидон К-17 (иммобилизованный)	—	15 ± 3	28 ± 5	540 ± 80	10 ± 2
Целлюлоза–поли- <i>N</i> -винилпирролидон К-30 (иммобилизованный)	—	14 ± 3	27 ± 5	570 ± 80	6 ± 2

при разрыве и близкими к показателям для гидратцеллюлозного волокна.

Возможность предварительной иммобилизации поли-*N*-винилпирролидона на целлюлозе позволяет получить композитные волокна с механическими характеристиками, в целом сопоставимыми для волокон, содержащих неиммобилизованный поли-*N*-винилпирролидон, но отличающимися морфологией и комплексом свойств, характерных для гидрофильных волокон. Увеличение молекулярной массы иммобилизованного поли-*N*-винилпирролидона приводит к некоторому уменьшению относительного удлинения при разрыве.

Полученные результаты позволяют предположить, что присутствие поли-*N*-винилпирролидона в композитном волокне способствует образованию фибрилл дисперсной фазы, предположительно связанных с целлюлозной матрицей межфазным слоем, обеспечивающим достаточное адгезионное взаимодействие между ними.

Таким образом, механические свойства полученных композитных волокон в значительной мере определяются способностью одного из компонентов — поли-*N*-винилпирролидона в условиях формования гетерофазных растворов формировать фибриллярные структуры в целлюлозной фазе, а взаимодействие полярных групп компонентов ведет к сохранению монолитности волокон.

Выводы

Реализована возможность получения композитных волокон гидратцеллюлозы, содержащих гидрофильный поли-*N*-винилпирролидон, из растворов в

N-метилморфолин-*N*-оксиде методом сухо-мокрого формования.

Наличие дисперсной фазы поли-*N*-винилпирролидона незначительно влияет на характер зависимостей эффективной вязкости от напряжения сдвига и компонент комплексного модуля упругости от частоты. Повышение молекулярной массы поли-*N*-винилпирролидона приводит к увеличению размера капель дисперсной фазы и упрочнению межфазной границы, что влияет на последующий переход дисперсной фазы в устойчивую фибриллярную фазу в условиях сдвигового воздействия.

Использование растворов с высоким содержанием дисперсной фазы раствора поли-*N*-винилпирролидона обеспечивает стабильное формирование волокон с механическими характеристиками, не уступающими таковым для гидратцеллюлозных волокон. Предварительная иммобилизация поли-*N*-винилпирролидона на целлюлозе позволяет получить однородные растворы для последующего формования композитных волокон с малым его содержанием.

Данные структурных и термических исследований композитных волокон подтверждают предположение, что межфазное адгезионное взаимодействие дисперсной и непрерывной фаз композитного волокна, а также его микрофибрилярное строение способствуют образованию плотной монолитной структуры.

С учетом широкого использования поли-*N*-винилпирролидона и сополимеров на его основе в медицине и технике разработанный метод получения композитных гидрофильных волокон открывает дополнительные возможности для создания систем, совместимых с биологическими тканями, и таргетной доставки лекарственных средств.

Благодарности

Авторы работы выражают благодарность сотруднику аналитической лаборатории ИНХС РАН Е. Б. Крутько за выполнение элементного анализа образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 17-79-30108 и государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. А. Егоров — сбор литературных данных и оформление литературного обзора, планирование экспериментов, получение композитных волокон и исследование их механических свойств; Г. А. Шандрюк — термическое исследование волокон; М. И. Виноградов — выполнение реологических измерений; И. С. Левин — исследование волокон методом рентгенофазового анализа; А. Н. Тавторкин — исследование волокон методом сканирующей электронной микроскопии; В. Г. Куличихин — разработка методологии получения и исследования свойств композитных волокон.

Информация об авторах

Егоров Юрий Анатольевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2299-773X>
Шандрюк Георгий Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4349-5296>
Виноградов Маркел Игоревич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8308-8404>
Левин Иван Сергеевич, к.ф.-м.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0800-575X>
Тавторкин Александр Николаевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2161-3928>
Куличихин Валерий Григорьевич, д.х.н., чл.-корр.
РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8989-866X>

Список литературы

- [1] Woodings C. Regenerated cellulose fibers // Encyclopedia of polymer science and technology. John Wiley and Sons, Inc., 2005. V. 5. P. 532–569.
- [2] Rogovina S. Z., Vikhoreva G. A. Polysaccharide-based polymer blends: Methods of their production // Glycoconjug J. 2006. V. 23. P. 611–618. <https://doi.org/10.1007/s10719-006-8768-7>
- [3] Sionkowska A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review // Progr. Polym. Sci. 2011. V. 36. P. 1254–1276. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.003>
- [4] Douglass E. F., Avci H., Boy R., Rojas O. J., Kotek R. A review of cellulose and cellulose blends for preparation of bio-derived and conventional membranes, nanostructured thin films and composites // Polym. Rev. 2018. V. 158. P. 102–163. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1269124>
- [5] Pat. 3,447,956 U.S. (publ. 1969).
- [6] Lenz J., Schurz J., Wrentschur E. The fibrillar structure of cellulosic man-made fibers spun from different solvent systems // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. P. 1987–2000. <https://doi.org/10.1002/app.1988.070350801>
- [7] Coulseay A., Smith S. B. The formation and structure of a new cellulosic fiber // Lenzinger Ber. 1996. V. 75. P. 51–61.
- [8] Куличихин В. Г., Голова Л. К. Растворы целлюлозы в оксидах третичных аминов: межмолекулярные взаимодействия, структура и реология // Научные основы химической технологии углеводов / Отв. ред. А. Г. Захаров. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 223–263.
- [9] Meister F., Vorbach D., Michels C., Maron R., Berghof K., Taeger E. Lyocell products with functional properties // Lenzinger Ber. 1998. V. 78. P. 59–64.
- [10] Marsano E., Corsini P., Canetti M., Freddi G. Regenerated cellulose-silk fibroin blends fibers // Int. J. Biol. Macromol. 2008. V. 43. P. 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.03.009>
- [11] Куличихин В. Г., Голова Л. К., Макаров И. С., Бондаренко Г. Н., Беркович А. К., Ильин С. О. Смеси целлюлозы и со-полиакрилонитрила: свойства совместных растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, формование и термолиз композитных волокон // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2016. Т. 58. № 1. С. 81–92. <https://doi.org/10.7868/S2308114716010064> [Kulichikhin V. G., Golova L. K., Makarov I. S., Bondarenko G. N., Berkovich A. K., Ilyin S. O. Cellulose-co(polyacrylonitrile) blends: Properties of combined solutions in N-methylmorpholine-N-oxide and the formation and thermolysis of composite fibers // Polym. Sci. Ser. C. 2016. V. 58. N 1. P. 74–84. <https://doi.org/10.1134/S1811238216010069>].
- [12] Zhang S. A., Li F. X., Yu J. Y. Novel cellulose/SPI blend bio-fibers prepared via direct dissolving approach // J. Eng. Fibers Fabr. 2011 V. 6. N 1. P. 31–37. <https://doi.org/10.1177/155892501100600105>

- [13] *Kosan B., Nechwatal A., Meister F.* Cellulose multi-component fibers from ionic liquids // *Chem. Fibers Int.* 2008. V. 58. P. 234–236.
- [14] *Ingildeev D., Hermanutz F., Bredereck K., Effenberger F.* Novel cellulose/polymer blend fibers obtained using ionic liquids // *Macromol. Mater. Eng.* 2012. V. 297. P. 585–594.
<https://doi.org/10.1002/mame.201100432>
- [15] *Wendler F., Meister F., Wawro D., Wesolowska E., Ciechanska D., Saake B., Puls J., Le Moigne N., Navard P.* Polysaccharide blend fibres formed from NaOH, N-methylmorpholine-N-oxide and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate // *Fibres Text. East. Eur.* 2010. V. 18. P. 21–23.
- [16] *Wendler F., Persin Z., Stana-Kleinschek K., Reischl M., Ribitsch V., Bohn A., Fink H.-P., Meister F.* Morphology of polysaccharide blend fibers shaped from NaOH, N-methylmorpholine-N-oxide and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate // *Cellulose.* 2011. V. 18. P. 1165–1178.
<https://doi.org/10.1007/s10570-011-9559-2>
- [17] *Kabanov V.* Fundamentals of polyelectrolyte complexes in solution and the bulk // *Multilayer thin films: Sequential assembly of nanocomposite materials* / Eds G. Decher, J. B. Schlenoff. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. P. 47–86.
<https://doi.org/10.1002/3527600574.ch2>
- [18] *Buehler V.* Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2005. P. 102–124, 162–176, 217–219.
<https://doi.org/10.1007/b138598>
- [19] *Teodorescu M., Bercea M.* Poly(vinylpyrrolidone) — a versatile polymer for biomedical and beyond medical applications // *Polymer-Plastics Techn. Eng.* 2015. V. 54. P. 923–943.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2014.979506>
- [20] *Going R. J., Sameoto D. E., Ayranci C.* Cellulose nanocrystals: Dispersion in co-solvent systems and effects on electrospun polyvinylpyrrolidone fiber mats // *J. Eng. Fibers Fabrics.* 2015. V. 10. N 3. P. 155–163.
<https://doi.org/10.1177/155892501501000310>
- [21] *Voronova M., Rubleva N., Kochkina N., Afineevskii A., Zakharov A., Surov O.* Preparation and characterization of polyvinylpyrrolidone/cellulose nanocrystals composites // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. N 12. P. 1011–1032. <https://doi.org/10.3390/nano8121011>
- [22] *Hatch K. M., Hlavatá J., Paulett K., Liavitskaya T., Vyazovkin S., Stanishevsky A. V.* Nanocrystalline cellulose/polyvinylpyrrolidone fibrous composites prepared by electrospinning and thermal crosslinking // *Int. J. Polym. Sci.* 2019. ID 7103936.
<https://doi.org/10.1155/2019/7103936>
- [23] *Huang S., Zhou L., Li M.-C., Wu Q., Kojima Y., Zhou D.* Preparation and properties of electrospun poly (vinyl pyrrolidone)/cellulose nanocrystal/silver nanoparticle composite fibers // *Materials.* 2016. V. 9. N 7. P. 523–537. <https://doi.org/10.3390/ma9070523>
- [24] *Hasan A., Waibhaw G., Tiwari S., Dharmalingam K., Shukla I., Pandey L. M.* Fabrication and characterization of chitosan, polyvinylpyrrolidone, and cellulose nanowhiskers nanocomposite films for wound healing drug delivery application // *J. Biomed. Mat. Res. Part A.* 2017. V. 105. N 90. P. 2391–2404.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36097>
- [25] *Paillet M., Cavaille J. Y., Desbrieres J., Dupeyre D., Peguy A.* Cellulose-poly(vinyl pyrrolidone) blends studied by scanning electron microscopy and dynamic mechanical measurements // *Coll. Polym. Sci.* 1993. V. 271. P. 311–321.
<https://doi.org/10.1007/BF00657413>
- [26] *Massont J.-F., Manley R. St. J.* Miscible blends of cellulose and poly(vinylpyrrolidone) // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 6670–6679.
<https://doi.org/10.1021/ma00025a018>
- [27] *Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.* Polymer-polymer miscibility. Acad. Press, 1979. P. 31–47, 117–119, 206–210.
<https://doi.org/10.1021/ed058pa154.1>
- [28] *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. С. 60–64, 246–249 [*Manson J., Sperling L.* Polymer Blends and Composites. Plenum Press, New York-London, 1976. P. 51–75, 271–297.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1761-0>].
- [29] *Nishio Y., Roy S. K., Manley R. S. J.* Blends of cellulose with polyacrylonitrile prepared from N, N-dimethylacetamide-lithium chloride solutions // *Polymers.* 1987. V. 28. N 8. P. 1385–1390.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90456-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90456-3)
- [30] *Nishio Y., Manley R. S. J.* Cellulose-poly(vinyl alcohol) blends prepared from solutions in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride // *Macromolecules.* 1988. V. 21. N 5. P. 1270–1277.
<https://doi.org/10.1021/ma00183a016>
- [31] *Jolan A. H., Prudhomme R. E.* Studies of polymer-cellulose blends from solutions // *J. Appl. Polym. Sci.* 1978. V. 2. N 9. P. 2533–2542.
<https://doi.org/10.1002/app.1978.070220912>
- [32] *Сашина Е. С., Новоселов Н. П.* Физико-химические свойства растворов природных полимеров и их смесей // *Научные основы химической технологии углеводов* / Отв. ред. А. Г. Захаров. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 111–129.
- [33] *Егоров Ю. А., Макарова В. В., Шандрюк Г. А., Куличихин В. Г.* Особенности поведения систем целлюлоза–поли-N-винилпирролидон в N-метилморфолин-N-оксиде и новые волокна на их основе // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2022. Т. 64. № 1. С. 45–60.
<https://doi.org/10.31857/S2308112022010023>

- [Egorov Yu. A., Makarova V. V., Shandryuk G. A., Kulichikhin V. G. Behavior of cellulose-poly(N-vinylpyrrolidone) systems in N-methylmorpholine-N-oxide and new fibers on their basis // *Polym. Sci. Ser. A*. 2022. <https://doi.org/10.1134/S0965545X22010023>].
- [34] Kulichikhin V., Makarov I., Mironova M., Golova L., Vinogradov M., Shandryuk G., Levin I., Arkharova N. A role of coagulant in structure formation of fibers and films spun from cellulose solutions // *Materials*. 2020. V. 13. N 16. ID 3495. <https://doi.org/10.3390/ma13163495>
- [35] Fink H.-P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions // *Progr. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 1473–1524. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00025-9)
- [36] Голова Л. К. Новое целлюлозное волокно лиоцелл // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева)*. 2002. Т. XLVI. № 1. С. 49–57.
- [37] Polymer blends processing, morphology, and properties / Eds E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski. Springer, Springer-Verlag NY, 1980. P. 265–280. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3177-3>
- [38] Kulpinski P. Cellulose fibers modified by hydrophobic-type polymer // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. P. 398–409. <https://doi.org/10.1002/app.25150>
- [39] Jin X., Liu X., Liu Q., Li Y. Manufacture and performance of ethylaminehydroxyethylchitosan/cellulose fiber in N-methylmorpholine-N-oxide system // *React. Funct. Polym.* 2015. V. 91–92. P. 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.04.008>
- [40] Isogai A., Usuda M., Kato T., Uryu T., Atalla R. H. Solid-state CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose polymorphs // *Macromolecules*. 1989. V. 22. P. 3168–3172. <https://doi.org/10.1021/ma00197a045>
- [41] Nishio Y., Haratani T., Takahashi T. Miscibility and orientation behavior of poly(vinyl alcohol) / poly(vinyl pyrrolidone) blends // *J. Polym. Sci. Part B*. 1990. V. 28. P. 355–376. <https://doi.org/10.1002/polb.1990.090280308>
- [42] Кононова С. В., Губанова Г. Н., Ромашков К. А., Романов Д. П., Смирнова В. Е., Попов Е. Н., Власова Е. Н., Кручинина Е. В., Сайфутдинова И. Ф., Гофман И. В. Новые композиционные материалы на основе поливинилпирролидона и поли(дифенилоксидамидо-N-фенилфталимида) // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2016. Т. 58. № 3. С. 282–292. <https://doi.org/10.7868/S2308112016030111> [Kononova S. V., Gubanova G. N., Romashkov K. A., Smirnova V. E., Popov E. N., Vlasova E. N., Kruchinina E. V., Gofman I. F., Saifutdinova I. F., Romanov D. P. New composite materials based on polyvinylpyrrolidone and poly(diphenyloxi-amido-N-phenylphthalimide) // *Polym. Sci. Ser. A*. 2016. V. 58. N 3. P. 419–428. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16030111>].
- [43] Jauhari J., Wiranata S., Rahma A., Nawawi Z., Sriyanti I. Polyvinylpyrrolidone/Cellulose Acetate nanofibers synthesized using electrospinning method and their characteristics // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. N 6. ID 064002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0b11>
- [44] Ioelovich M. Isophase transitions of cellulose (a short review) // *Athens J. Sci.* 2016. V. 3. N 4. P. 309–322.
- [45] Bergenstrahle M., Berglund L.A., Mazeau K. Thermal response in crystalline Iβ cellulose: A molecular dynamics study // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 9138–9145. <https://doi.org/10.1021/jp072258i>