

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. 51. СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ПОРИСТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ВЫСАЛИВАЮЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2019 г. Е. А. Подорожко¹, В. Г. Васильев¹, Н. К. Васильев², В. И. Лозинский¹, *

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

²АО “Всероссийский научно-исследовательский институт гидротехники им. Б.Е. Веденеева”,
Гжатская ул., 21, Санкт-Петербург, 195220 Россия

*e-mail: loz@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 26.10.2018 г.

После доработки 06.11.2018 г.

Принята к публикации 09.11.2018 г.

Замораживанием при -20°C , выдерживанием в замороженном состоянии в течение 12 ч с последующим оттаиванием (0.03 град/мин) получены композитные криогели поливинилового спирта (ПВС), содержащие пористые целлюлозосодержащие дисперсные наполнители (микрористаллическую целлюлозу, древесные опилки) и высаливающие электролиты (Na_2SO_4 , NaF). Изучено влияние химической природы и концентрации растворимых добавок и наполнителей на реологическое поведение исходных суспензий, а также на морфологию макропор, физико-механические и теплофизические свойства соответствующих композитных криогелей. Вискозиметрические исследования показали, что благодаря высаливающему действию электролитов вязкость раствора ПВС снижается из-за сжатия макромолекулярных клубков. Однако в случае суспензий наполнителя вязкость повышается из-за усиления адгезионных взаимодействий между дискретной и непрерывной фазами, что отражается на жесткости и термостойкости наполненных криогелей, получаемых в результате замораживания—оттаивания таких суспензий. Наиболее значительное повышение модуля упругости на сжатие и теплостойкости композитов происходит при совместном включении пористого наполнителя и высаливающего электролита в матрицу криогеля. Микроструктура ненаполненных и наполненных криогелей изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Выявлены существенные изменения макропористой морфологии этих объектов при введении в систему как пористого целлюлозосодержащего дисперсного наполнителя или высаливающего электролита по отдельности, так и, особенно, при их совместном включении в матрицу криогеля ПВС.

DOI: 10.1134/S0023291219020125

ВВЕДЕНИЕ

Макропористые композитные криогели поливинилового спирта (ККГПВС) получают путем последовательного замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и затем оттаивания дисперсий различных наполнителей в концентрированном растворе данного полимера [1–5]. Эти гелевые материалы представляют как научный, так и большой прикладной интерес, например, в биотехнологии, медицине, химических процессах, пищевых технологиях, экологии, строительстве и других областях [1, 3, 6–21]. Физико-химические свойства ККГПВС обусловлены сочетанием многих факторов [1–3, 22–41]. Во-первых, это — характеристики самого гелеоб-

разующего полимера и его концентрация в исходной системе. Во-вторых, важны как тип дисперсного наполнителя (твердый, жидкий, газообразный), размер его частиц, их пористость, так и содержание дискретной фазы в композите, а также ее совместимость с дисперсионной средой. В-третьих, часто большое влияние оказывает присутствие и концентрация растворимых добавок. И, наконец, в-четвертых, свойства, а также макропористая структура ненаполненных и композитных криогелей ПВС, в существенной степени определяются режимами криогенного процесса.

При этом состав исходной дисперсии, природа растворимых добавок, характеристики наполнителя и условия замораживания—оттаивания могут

оказывать противоположное влияние на свойства получаемых ККГПВС. Так, включение гидрофобных дисперсных частиц в гидрофильную матрицу криогеля ПВС приводит к снижению прочностных показателей соответствующих композитов [26, 38], а введение в систему веществ космотропной природы, способствующих образованию водородных связей, позволяет повысить жесткость и теплостойкость этих нековалентных (физических) криогелей [42, 43]. Или, например, эти характеристики образцов, сформированных замораживанием исходной гелеобразующей системы при -10°C , значительно ниже, чем у криогелей, полученных при -30°C , а снижение скорости нагревания замороженных препаратов при их оттаивании способствует повышению модуля упругости и теплостойкости криогелей [1, 44, 45]. Специфическое влияние на криотропное гелеобразование растворов ПВС оказывают так называемые [46] высаливающие и всаливающие низкомолекулярные электролиты, причем promoting действие первых и ингибирующее — вторых, как правило, хорошо коррелирует с положением соответствующих ионов в лиотропном ряду Гофмейстера [47–49].

Для свойств ККГПВС важным фактором является присутствие в частицах наполнителя больших пор, обеспечивающих диффузию раствора ПВС в объем частиц и образование там (в результате замораживания—оттаивания) элементов криогеля, связанных в единую сетку с основной массой непрерывной фазы. Такое дополнительное “армирование” композита резко повышает его жесткость [50–52] по сравнению с ненаполненным криогелем. В частности, в случае ККГПВС, содержащих частицы либо микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), либо древесных опилок, при одинаковой степени наполнения большей жесткостью и теплостойкостью обладают композиты, наполненные опилками, поры в которых крупнее и их количество больше, чем в МКЦ [52].

Наличие такого широкого круга факторов, влияющих на характеристики, а также и на макропористую структуру ККГПВС, значительно усложняет как прогнозирование физико-механических и теплофизических показателей композитов, так и выявление наиболее существенных для каждого конкретного случая параметров процесса их получения. Поэтому необходимы исследования, направленные на выяснение, когда это возможно, специфики действия указанных выше факторов и индивидуально, и в сочетании с другими факторами. В данной связи, целью нашей работы явилось изучение совместного влияния различных пористых наполнителей и высаливающих низкомолекулярных электролитов на свойства и микроструктуру ККГПВС. При этом в качестве дискретной фазы, как и в нашей предыдущей работе [52], были использованы частицы

МКЦ и древесных опилок. В качестве высаливающих электролитов применялись добавки фторида и сульфата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки были использованы следующие вещества и препараты: ПВС с молекулярной массой 86 кДа и степенью дезацелирования 100% (Acros Organics, США), МКЦ марки Sigmacell Type 50 с размером частиц 50 мкм и насыпной плотностью 0.36 г/см^3 (Sigma, США), неорганические соли (ч. д. а.) Na_2SO_4 и NaF (Реахим, РФ), 25%-ный водный раствор глutarового альдегида (Aldrich, США).

Древесные опилки (сосна) высушивали при 105°C в течение 4 ч до остаточной влажности $\approx 2\%$ и фракционировали с помощью калиброванных сит; далее использовали фракцию 100–500 мкм с насыпной плотностью частиц 0.19 г/см^3 .

Исходный раствор гелеобразующего полимера ($[\text{ПВС}] = 100\text{ г/л}$) и суспензии в нем дисперсных наполнителей готовили согласно ранее описанной методике [52], после чего растворяли в полученных системах необходимые количества неорганических солей. Все образцы затем обрабатывали в течение 20 мин в ультразвуковой бане UM-1 (Unitra, Польша) для удаления пузырьков воздуха.

Вискозиметрические исследования растворов ПВС и суспензий выполняли на реометре MCR 302 (Anton Paar, Австрия) с рабочим узлом плоскость—плоскость.

Образцы ККГПВС для измерения их физико-механических характеристик формировали в разъемных цилиндрических дуралюминовых контейнерах с внутренним диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Процессы криотропного гелеобразования проводили в одинаковых условиях, а именно: замораживание при заданной отрицательной температуре в течение 12 ч и далее оттаивание образцов их нагреванием со скоростью 0.03 град/мин , задаваемой микропроцессором программируемого криостата FP 45 HP (Julabo, Германия).

Модуль Юнга на сжатие (E) образцов криогелей определяли с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus (Lloyd Instruments Ltd., Великобритания) из прямолинейного участка зависимости деформации от напряжения при скорости одноосного приложения нагрузки 0.3 мм/мин . Измерения проводили до достижения 30%-ной деформации образца.

Для термомеханических испытаний из цилиндрического образца криогеля вырезали диск диаметром 7–8 мм и высотой 2–3 мм, который помещали в полиэтиленовый контейнер и фиксировали в ячейке термомеханического анализатора Q400 (TA Instruments, USA). К образцу с помощью кварцевого индентора диаметром 6 мм при-

лагали нагрузку 0.2 Н и нагревали от 23 до 100°C со скоростью 3 град/мин. Регистрация данных эксперимента, расчет параметров и построение графиков осуществлялись автоматически с помощью компьютера. Температуру размягчения криогелей (T_g) определяли в точке пересечения касательных, проведенных к соседним ветвям высокоэластической и пластической деформации на соответствующей термомеханической кривой [53].

Температуру плавления (T_m) криогелей ПВХ измеряли согласно известной методике [34, 35]. Для этого плотно закрытую полиэтиленовую пробирку с криогелем, в нижней части столбика которого находился металлический шарик, помещали вверх дном в водяную баню с мешалкой. Подъем температуры (не выше 90°C, чтобы предотвратить вскипание воды) осуществляли со скоростью 0.4 ± 0.1 град/мин. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на пробку пробирки.

Измерения модуля упругости и температуры плавления криогелей проводили для трех параллельных образцов, сами же препараты готовили в 3–5 независимых экспериментах. Полученные результаты усредняли.

Препараты криогелей для электронно-микроскопических исследований готовили согласно ранее описанной методике [54]. С этой целью образцы сначала фиксировали 2.5%-ным раствором глутарового альдегида в 0.1 N HCl, затем промывали водой, далее замещали воду на летучий растворитель последовательной обработкой образцов растворами с повышающейся концентрацией (10, 30, 50, 80, 96%) этанола и, наконец, трехкратной обработкой ацетоном, после чего образцы высушивали в критической точке. Далее каждый препарат погружали в жидкий азот и проводили скалывание, а затем на поверхность сколов с помощью ионного распылителя IB-3 (Eiko Engineering, Япония) в среде аргона наносили слой алюминия толщиной 250 Å. Структуру приготовленных таким образом образцов изучали в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Camscan S-2 (Cambridge Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства растворов и суспензий, предназначенных для формирования ненаполненных и композитных криогелей ПВХ

Поскольку высаливающие электролиты типа сульфата или фторида натрия при определенных концентрациях вызывают коагуляцию ПВХ в его водных растворах, то сначала требовалось определить рабочие концентрации этих солей, при ко-

торых растворы данного полимера оставались стабильными в условиях проводимых экспериментов. При добавлении к раствору ПВХ (100 г/л) соли Na_2SO_4 в концентрации, превышающей 0.075 М, он мутнел, а уже при концентрации соли ≈ 1 моль/л полимер хлопьями выпадал в осадок. Поэтому в дальнейших исследованиях Na_2SO_4 вводили в соответствующие растворы и дисперсии в концентрации 0.025, 0.050 и 0.075 М. В то же время добавки NaF не вызывали коагуляцию ПВХ вплоть до содержания соли в растворе 0.8 М, но дальнейшее повышение ее концентрации приводило к гелеобразованию полимерной системы. Таким образом, можно было сформировать криогели, содержавшие фторид натрия в количестве и 0.6, и 0.8 моль/л. Однако такие образцы оказались очень теплостойкими, они не плавилась даже при 90°C, что не позволяло корректно определить их теплофизические характеристики с помощью использованной нами методики. В дальнейших экспериментах NaF вводили в соответствующие растворы и дисперсии в концентрациях до 0.4 моль/л.

Ранее было показано, что данные о реологическом поведении суспензий дисперсных целлюлозосодержащих наполнителей (древесных опилок и МКЦ) в растворе ПВХ информативны в плане понимания характера влияния дисперсных фаз такого типа на свойства ККГПВС, образующихся после криогенной обработки соответствующих суспензий [52]. Поэтому аналогичные исследования были осуществлены и в настоящей работе в отношении влияния добавок высаливающих электролитов на реологические характеристики растворов и суспензий, на основе которых формировались композитные криогели. В этих экспериментах были использованы суспензии, содержавшие 9 мас. % опилок или МКЦ, а также Na_2SO_4 (0.050 и 0.075 М) или NaF (0.2 и 0.4 М).

Полученные результаты приведены на рис. 1 как зависимости вязкости исследованных растворов и суспензий от скорости сдвига (в логарифмических координатах).

Введение в раствор ПВХ добавок обоих высаливающих электролитов – и Na_2SO_4 , и NaF – приводило к снижению его вязкости (сравните кривые 1, 2 и 3 на рис. 1а, а также 1, 10 и 11 на рис. 1б). Этот эффект обусловлен сжатием макромолекулярных клубков вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя в отношении ПВХ из-за наличия в системе сульфат- или фторид-анионов, обладающих высаливающими лиотропными свойствами [46, 55]. В то же время присутствие в растворе ПВХ частиц МКЦ повышало его вязкость (сравните кривые 1 и 4 на рис. 1а, 1 и 12 на рис. 1б), а в присутствии древесных опилок не только значительно возрастала вязкость, но и изменялся характер ее зависимости от скорости сдвига (кривые 1 и 7 на рис. 1а, 1

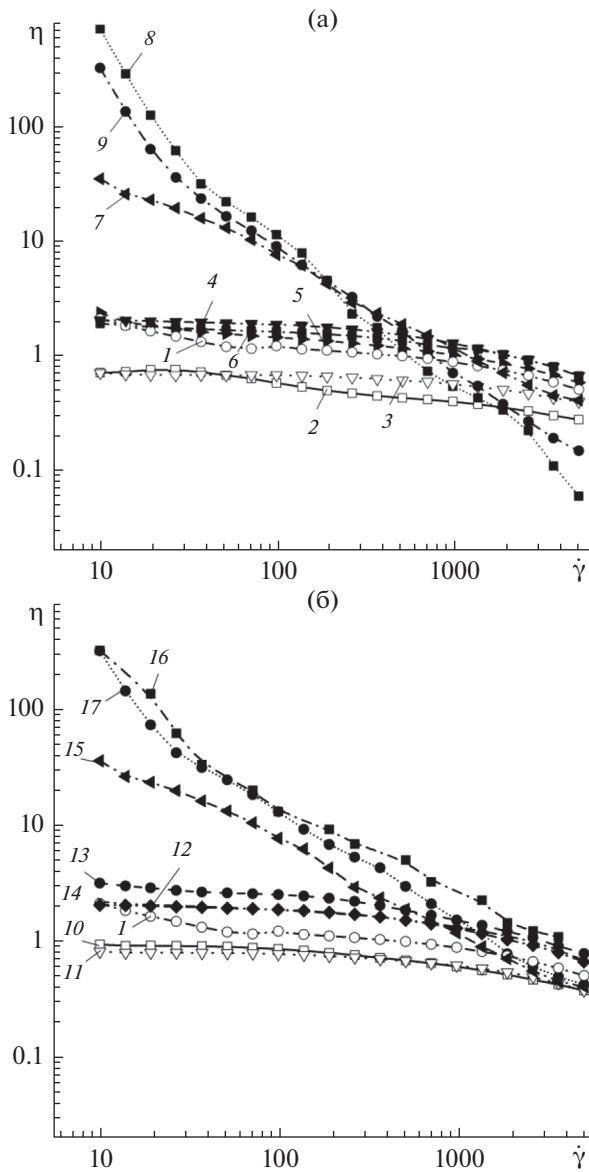


Рис. 1. Кривые течения растворов ПВС и суспензий в них опилок или МКЦ: (а) 1 – водный раствор ПВС (100 г/л), 2 – раствор ПВС и 0.050 М Na_2SO_4 , 3 – раствор ПВС и 0.075 М Na_2SO_4 , 4 – суспензия МКЦ в растворе ПВС, 5 – суспензия МКЦ в растворе ПВС и 0.050 М Na_2SO_4 , 6 – суспензия МКЦ в растворе ПВС и 0.075 М Na_2SO_4 , 7 – суспензия опилок в водном растворе ПВС, 8 – суспензия опилок в растворе ПВС и 0.050 М Na_2SO_4 , 9 – суспензия опилок в растворе ПВС и 0.075 М Na_2SO_4 ; (б) 1 – водный раствор ПВС (100 г/л), 10 – раствор ПВС и 0.2 М NaF , 11 – раствор ПВС и 0.4 М NaF , 12 – суспензия МКЦ в водном растворе ПВС, 13 – суспензия МКЦ в растворе ПВС и 0.2 М NaF , 14 – суспензия МКЦ в растворе ПВС и 0.4 М NaF , 15 – суспензия опилок в водном растворе ПВС, 16 – суспензия опилок в растворе ПВС и 0.2 М NaF , 17 – суспензия опилок в растворе ПВС и 0.4 М NaF . Все суспензии содержали 9 мас. % дисперсной фазы.

и 15 на рис. 1б). Указанные эффекты обусловлены, как отмечалось в работе [52], адгезионным взаимодействием между дисперсионной средой и дисперсной фазой, а также физическими контактами между частицами наполнителя. Кроме того, в случае суспензий опилок в растворе ПВС, т.е. суспензий высокопористого наполнителя, характер кривых течения в наибольшей степени отклоняется от ньютоновского. При этом резкое снижение вязкости системы с ростом скорости сдвига свидетельствует о разрушении большего числа “зацеплений” между дисперсионной средой и пористыми частицами опилок, чем в случае более плотных частиц МКЦ.

Введение сульфата натрия (кривые 5, 6, 8 и 9 на рис. 1а) и фторида натрия (кривые 13, 14, 16 и 17 на рис. 1б) в суспензии не вызывало снижения их вязкости, как это имело место в случае раствора ПВС (кривые 2 и 3 на рис. 1а, 10 и 11 на рис. 1б). В химической структуре использованных нами целлюлозосодержащих наполнителей, как и у ПВС, имеется большое количество гидроксильных групп, на водородное связывание которых космотропные соли типа Na_2SO_4 или NaF оказывают промотирующее действие [56]. Поэтому наблюдавшееся в реологических экспериментах повышение вязкости дисперсий опилок и МКЦ в растворе ПВС после введения этих солей явно указывает на усиление адгезионных взаимодействий между дискретной и непрерывной фазами, что в итоге превосходит эффект снижения вязкости из-за сжатия клубков ПВС, вызываемого такими электролитами. Все эти факторы должны были в той иной степени сказываться на свойствах композитных криогелей, образующихся в результате замораживания–оттаивания суспензий частиц использованных нами целлюлозосодержащих наполнителей в растворах ПВС с добавками сульфата или фторида натрия.

Совместное влияние пористых целлюлозосодержащих наполнителей и высаливающих электролитов на физико-химические свойства ККГПВС

Поскольку соли NaF и Na_2SO_4 содержат разное количество катионов и анионов, а в последнем случае также и двухзарядный сульфат-анион, то при сравнении влияния этих электролитов на характеристики получаемых ненаполненных и композитных криогелей представляемые результаты были нормированы относительно ионной силы дисперсионной среды исследованных систем. В частности, на графиках рис. 2 и 3 в виде функции этого параметра приведены зависимости, соответственно, модуля Юнга на сжатие (E) и температуры плавления (T_m) ненаполненных (кривые 1) и композитных (кривые 2–4) криогелей. Поскольку для разных образцов криогелей

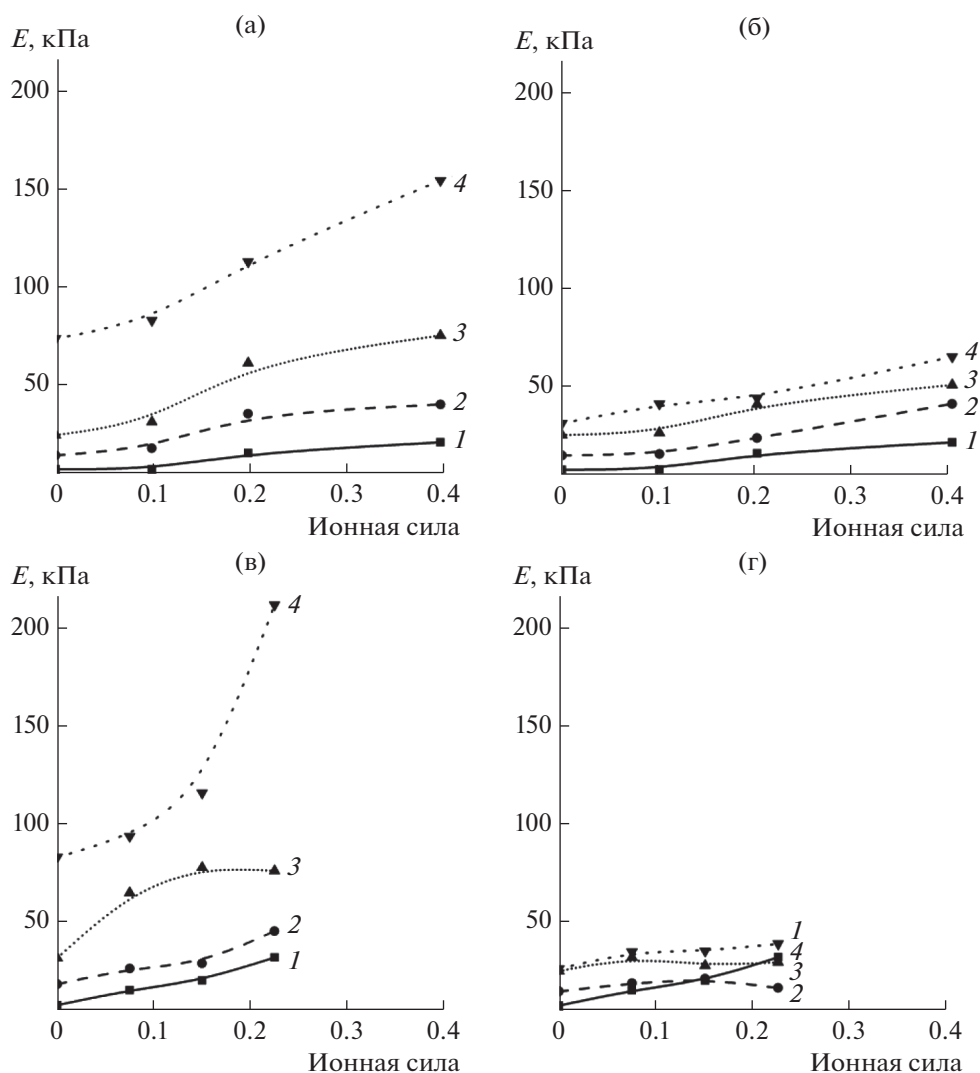


Рис. 2. Зависимости модуля Юнга на сжатие криогелей ПВС, сформированных из суспензий древесных опилок (а, в) и МКЦ (б, г) в растворе ПВС концентрации 100 г/л, от значения ионной силы дисперсионной среды, задаваемого добавками NaF (а, б) или Na_2SO_4 (в, г). Температура криогенной обработки: -20°C . Содержание наполнителя в образцах криогелей: 0 (1), 4,7 (2), 9 (3) и 13 мас. % (4).

значения экспериментально измеренных показателей часто существенно различались, то для их корректного сравнения ось ординат всех графиков зависимостей E от ионной силы исходной системы (рис. 2) дана в одинаковом масштабе. Этот же прием использован для графиков на рис. 3 (зависимости T_m от ионной силы).

Прежде всего, следует отметить две основные тенденции.

Во-первых, с повышением ионной силы, т.е. с ростом концентрации вводимого в систему высаливающего электролита, и жесткость (рис. 2), и теплостойкость (рис. 3) криогелей повышаются.

Во-вторых, для ККГПВС, наполненных частицами опилок (рис. 2а и 2в), характерны более высокие значения E , чем для композитов с анало-

гичным содержанием частиц менее пористой МКЦ (рис. 2б и 2г). В отношении теплостойкости композитов значимых различий для образцов, содержащих одинаковые количества этих наполнителей, не наблюдается (рис. 3).

Из этих данных следует, что эффекты, наблюдаемые при отдельном введении в состав криогелей ПВС либо высаливающих электролитов [47–49], либо высокопористых дисперсных наполнителей [50–52], сохраняются и даже усиливаются (синергическое влияние) при их совместном включении в матрицу ККГПВС.

Если сравнивать “эффективность” влияния добавок фторида и сульфата натрия, то это можно сделать лишь в довольно узком интервале значений ионной силы – до ее величин, равных 0,22–

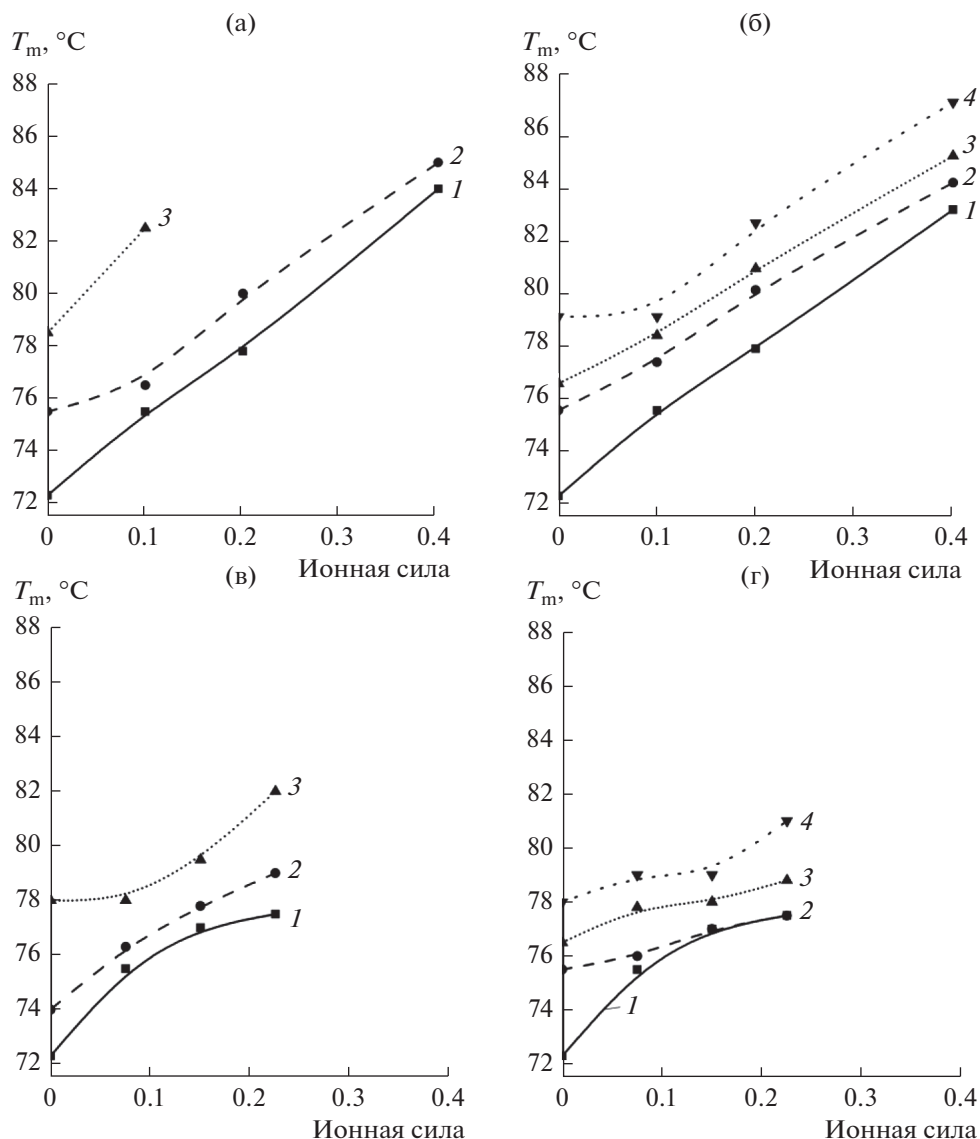


Рис. 3. Зависимости температуры плавления криогелей ПВС, сформированных из суспензий древесных опилок (а, в) и МКЦ (б, г) в водном растворе ПВС с концентрацией 100 г/л (б), от значений ионной силы дисперсионной среды, задаваемых NaF (а, б) или Na_2SO_4 (в, г). Температура криогенной обработки: -20°C . Содержание наполнителя в образцах криогелей: 0 (1), 4.7 (2), 9 (3) и 13 мас. % (4).

0.23 (рис. 2а, 2б и рис. 3а, 3б), что, как указывалось выше, обусловлено концентрационным пределом коагуляции ПВС при добавлении Na_2SO_4 к раствору полимера. Согласно данным, приведенным на рис. 2, в указанном диапазоне концентраций добавки именно сульфата натрия в большей степени, чем фторида натрия, способствовали повышению жесткости и ненаполненных, и композитных криогелей. Вполне очевидной причиной этой тенденции может являться известное более сильное высаливающее действие двухзарядных сульфат-анионов в отношении ПВС по сравнению с однозарядными фторид-анионами [55]. Помимо такого влияния на взаимодействия

полимер–полимер, т.е. на свойства непрерывной фазы криогелей ПВС, более выраженные космотропные свойства сульфата натрия сильнее сказываются и на адгезионных взаимодействиях ПВС–наполнитель, что уже отмечалось при обсуждении реологических свойств суспензий, на основе которых затем формировались ККГПВС. Образование прочных адгезионных контактов между непрерывной и дискретной фазами является одним из важных факторов для отнесения наполнителя к категории “активного”, т.е. упрочняющего композитный материал [57], включая и полимерные гели [58]. Поэтому более сильное влияние Na_2SO_4 по сравнению с NaF на

адгезионные взаимодействия между непрерывной фазой ПВС и целлюлозосодержащей (также имеющей многочисленные гидроксильные группы) дискретной фазой должно способствовать дополнительному повышению жесткости композитных криогелей, полученных в присутствии сульфат-анионов.

Что же касается влияния на температуру плавления образцов криогелей, то различия в эффектах, вызываемых добавками NaF и Na₂SO₄, выражены не очень сильно (рис. 3). Скорее всего, это обусловлено тем диапазоном невысоких концентраций этих электролитов, в котором можно сравнивать их влияние на теплостойкость получаемых криогелей и где разница в абсолютных величинах таких эффектов еще невелика, хотя само по себе введение данных высаливающих электролитов в состав криогелей ПВС приводило к заметному повышению значений T_m (кривые 1 на графиках рис. 3). При этом добавки сульфата натрия сильнее влияли и на теплостойкость соответствующих криогелей, а образцы, содержащие 13 мас. % опилок и Na₂SO₄ при ионной силе ≈ 0.2 , не плавилась при нагревании даже до 90°C (поэтому кривые 4 отсутствуют на рис. 3а и 3в).

Такой показатель, как температура плавления физических гелей вообще и криогелей ПВС в частности, измеренная методом падающего шарика (см. Экспериментальную часть), отвечает термодиссоциации наиболее теплостойких узлов полимерной сетки при переходе системы из упруго-вязкого в вязкотекучее состояние. Какие-то вызываемые нагреванием "более ранние" изменения в образце в таком случае не детектируются. В этом аспекте термомеханический анализ (ТМА) образцов более информативен, поскольку позволяет следить за изменением свойств системы под нагрузкой непосредственно в ходе повышения температуры [53], что было продемонстрировано и для не содержащих каких-либо добавок криогелей ПВС [59]. Поэтому в настоящей работе ряд образцов ненаполненных и композитных криогелей ПВС был исследован методом ТМА. При этом в качестве высаливающего электролита соответствующие образцы содержали NaF в концентрации 0.4 моль/л. В табл. 1 суммированы значения температуры размягчения (T_s) тестированных образцов и, для сравнения, температуры их плавления (T_m), а на рис. 4 приведены собственно термомеханические кривые этих криогелей.

Данные табл. 1 свидетельствуют, что вызываемое нагревом размягчение всех исследованных образцов происходило при значениях температуры, значительно меньших температур их плавления. При этом самая существенная разница в значениях T_m и T_s , равная 26.5°C, характерна для криогеля ПВС, вообще не содержащего наполни-

Таблица 1. Значения температур размягчения и плавления (°C) образцов криогелей, термомеханические кривые которых приведены на рис. 4

Номер образца на рис. 4	1	2	3	4	5	6	7
T_s^*	45	72	71	80	75	59	83
T_m^{**}	71.5	83.5	79	>90	>90	76.5	84
$T_m - T_s$	26.5	11.5	7.5	>10	>15	17.5	1

* Точность определения $\pm 1^\circ\text{C}$.

** Точность определения $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

теля и высаливающего электролита (1 в табл. 1 и на рис. 4). Введение в систему NaF уменьшало эту разницу до 11.5°C, т.е. в 2.3 раза (2 в табл. 1), а

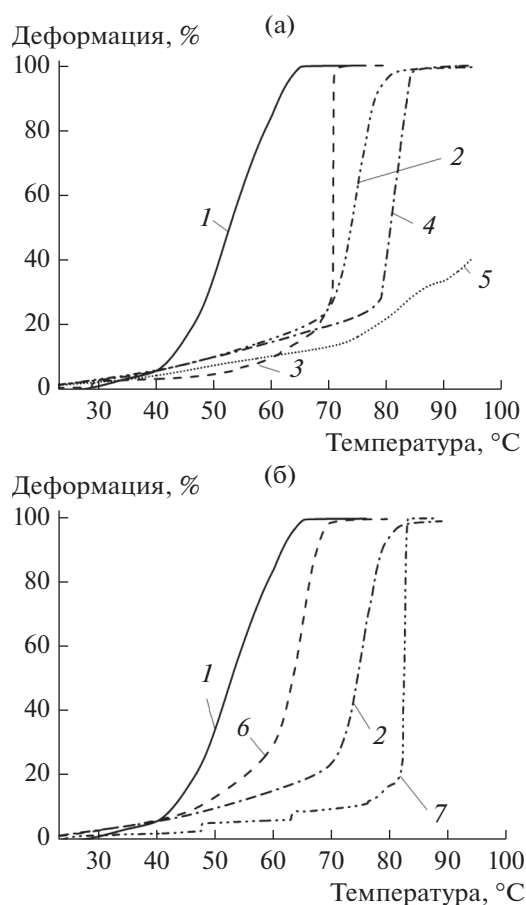


Рис. 4. Данные ТМА криогелей ПВС, сформированных из растворов и суспензий следующего состава: (а) 1 – раствор ПВС (100 г/л), 2 – раствор ПВС и 0.4 М NaF, 3 – суспензия опилок (9 мас. %) в растворе ПВС, 4 – суспензия опилок (9 мас. %) в растворе ПВС и 0.4 М NaF, 5 – суспензия опилок (13 мас. %) в растворе ПВС и 0.4 М NaF; (б) 1 – раствор ПВС (100 г/л), 2 – раствор ПВС и 0.4 М NaF, 6 – суспензия МКЦ (9 мас. %) в водном растворе ПВС, 7 – суспензия МКЦ (9 мас. %) в растворе ПВС и 0.4 М NaF.

ветвь пластической деформации термомеханической кривой (2, рис. 4) смещалась в область более высоких температур почти на 30°C, и ее наклон был круче по сравнению с ТМА-кривой для криогеля без добавок. Последний факт указывает на то, что термоиндуцируемый переход в вязкотекучее состояние образца, сформированного с добавками высаливающего электролита, носит более кооперативный характер. Наполнение криогелей ПВС частицами опилок или МКЦ (3 и 6 в табл. 1 и на рис. 4а и 4б соответственно) приводило к росту значений T_s и T_m образцов полученных ККГПВС по сравнению с эквиконцентрированным по ПВС криогелем без добавок (1 в табл. 1 и на рис. 4), но не столь значительному, как в случае введения 0.4 М NaF (2, табл. 1). В частности, разница в значениях T_m и T_s для композитов (7.5 и 17.5°C соответственно, образцы 3 и 6, табл. 1) по сравнению с ненаполненным образцом (1, табл. 1) становилась меньше, особенно в случае ККГПВС, наполненного опилками, чем для ненаполненного криогеля, содержащего высаливающий электролит (образец 2, табл. 1). При этом более крутая восходящая ветвь пластической деформации ТМА-кривой композита, наполненного низкоплотными широкопористыми частицами опилок (3, рис. 4а), по сравнению с композитом, содержащим более плотные частицы МКЦ (6, рис. 4б), свидетельствует, что пористость наполнителя также влияет на степень кооперативности термоиндуцированного геля-золь перехода в таких системах. В свою очередь, при совместном включении 9 мас. % пористого целлюлозного наполнителя (опилок или МКЦ) и высаливающего электролита (0.4 М NaF) в матрицу криогеля ПВС (образцы 4 и 7, рис. 4а и 4б, табл. 1) добавки действовали симбатно. А именно: устойчивость образцов к повышению температуры и действию механической нагрузки возрастала значительнее, чем в случае криогелей, содержащих каждую из таких добавок по отдельности. Заметим, что наличие небольших “ступенек” в районе 48 и 64°C на термомеханической кривой 7 рис. 4б (ККГПВС состава ПВС–МКЦ–NaF), скорее всего, связано с определенной неоднородностью образца из-за возможного слипания частиц наполнителя или неполного удаления ультразвуковой обработкой пузырьков воздуха, нежели с какими-то вызываемыми нагреванием переходами в непрерывной фазе этого криогеля. Характер же термомеханических кривых существенно изменялся в случае высокой концентрации целлюлозного наполнителя, особенно древесных опилок, в композитном криогеле. В частности, образец ККГПВС, содержащий 13 мас. % таких частиц в сочетании с фторидом натрия (0.4 моль/л), не только, как указывалось выше, не плавился вплоть до 90°C (5, табл. 1), но и слабо деформировался под действием приложенной нагрузки в температурном

диапазоне ТМА-эксперимента (5, рис. 4а) без выраженного перехода в вязкотекучее состояние. Точная причина (причины) этого эффекта пока не совсем ясна, и требуются дальнейшие исследования таких высоконаполненных ККГПВС.

Микроструктура криогелей ПВС, сформированных без и с добавками пористых целлюлозных наполнителей и высаливающих электролитов

Ненаполненные и композитные криогели ПВС являются макропористыми, т.е. гетерофазными полимерными материалами, по классификации Папкова относящимися к гелям 2-го типа [60]. Известно, что особенности морфологии пор могут довольно сильно отражаться на физико-механических свойствах таких криогелей [1, 2, 27, 34, 38, 45, 49, 52]. В этой связи мы исследовали микроструктуру полученных криогелей с помощью СЭМ.

На микрофотографиях рис. 5 приведены СЭМ-изображения сколов криогеля, сформированного из водного раствора ПВС без добавок (а), и криогелей, полученных при введении в этот раствор высаливающих электролитов NaF (б) или Na₂SO₄ (в) в максимальной концентрации – 0.4 и 0.075 моль/л соответственно.

Морфология скола препарата криогеля ПВС без добавок (рис. 5а) характерна для таких макропористых матриц [61, 62], где ориентация элементов микроструктуры обусловлена направленным ростом кристаллов льда вдоль градиента температуры в замораживаемом образце. Введение в систему небольшого количества сульфата натрия (0.075 моль/л) незначительно сказывалось на характере пористой структуры соответствующего криогеля (рис. 5в) по сравнению с образцом, полученным в отсутствие Na₂SO₄. В случае же присутствия в образце фторида натрия в концентрации 0.4 моль/л морфология элементов его структуры заметно изменялась (рис. 5б). Подобное влияние повышения концентрации различных солей на макропористую текстуру криогелей ПВС известно [49]. Оно связано с воздействием низкомолекулярных электролитов на формирование льда, пространственную геометрию и размеры его кристаллов вследствие изменения полярности среды, ее теплопроводности и вязкости [63–65].

Включение частиц опилок или МКЦ в состав криогелей ПВС тоже приводило к заметной трансформации микроструктуры композитов (рис. 6а и 6б) в сравнении с образцом без добавок (рис. 5а). В целом текстура скола “теряла” какую-либо регулярность, особенно в случае ККГПВС, содержащего частицы опилок (рис. 6а), что, скорее всего, обусловлено особенностями роста кристаллов льда в вязкой среде, где присутствует дис-

кретная твердая фаза, которая сильно взаимодействует с непрерывной фазой. Указанные вертикальными стрелками округлые лунки на рис. 6а и 6б – это полости, оставленные в матрице криогеля частицами наполнителя в ходе приготовления сколов (см. Экспериментальную часть): более крупные (сечением до 100 мкм) в случае композита с опилками (рис. 6а) и размером 10–30 мкм в случае ККГПВС, наполненного частицами МКЦ (рис. 6б). В свою очередь, дополнительное введение высаливающих электролитов в состав композитных криогелей не изменяло в существенной мере характер их гетерогенной микроструктуры (рис. 6в–6е), свидетельствуя тем самым, что основное влияние на нее оказывает присутствие именно наполнителя. Сами же частицы дискретной фазы на микрофотографиях рис. 6 видны там, где они оказывались расположенными ортогонально к поверхности скола и не удалялись при его приготовлении (отмечены горизонтальными стрелками). Как отмечалось выше, добавки NaF и Na₂SO₄ способствовали усилению адгезии между непрерывной фазой и частицами целлюлозных наполнителей. Поэтому частицы наполнителей прочнее удерживались в массе образца при скалывании в случае композитов, содержащих эти соли; как следствие, их количество в поле изображения рис. 6в–6е больше, чем у ККГПВС без добавок этих высаливающих электролитов (рис. 6а и 6б). В результате именно совместное влияние таких нерастворимых и растворимых добавок приводило к заметному повышению жесткости и теплостойкости ККГПВС по сравнению с теми же характеристиками образцов, содержащих добавки либо только высаливающих электролитов, либо только опилки или МКЦ, либо вообще без добавок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замораживанием, выдерживанием в замороженном состоянии и последующим оттаиванием суспензий высокопористых целлюлозосодержащих частиц (микроструктурная целлюлоза или древесные опилки) в водном растворе ПВС с добавками высаливающих электролитов (фторида или сульфата натрия) получены композитные криогели. Установлено, что физико-механические свойства, теплостойкость и микроструктура таких криогелей зависят от природы и концентрации растворимых (неорганические соли) и нерастворимых (наполнители) добавок. Совместное включение пористого целлюлозного наполнителя и высаливающего электролита в матрицу криогеля ПВС привело к значительному повышению модуля упругости, температур размягчения и плавления композитных криогелей. Реологические исследования показали, что повышение вязкости суспензий опилок и МКЦ в растворе

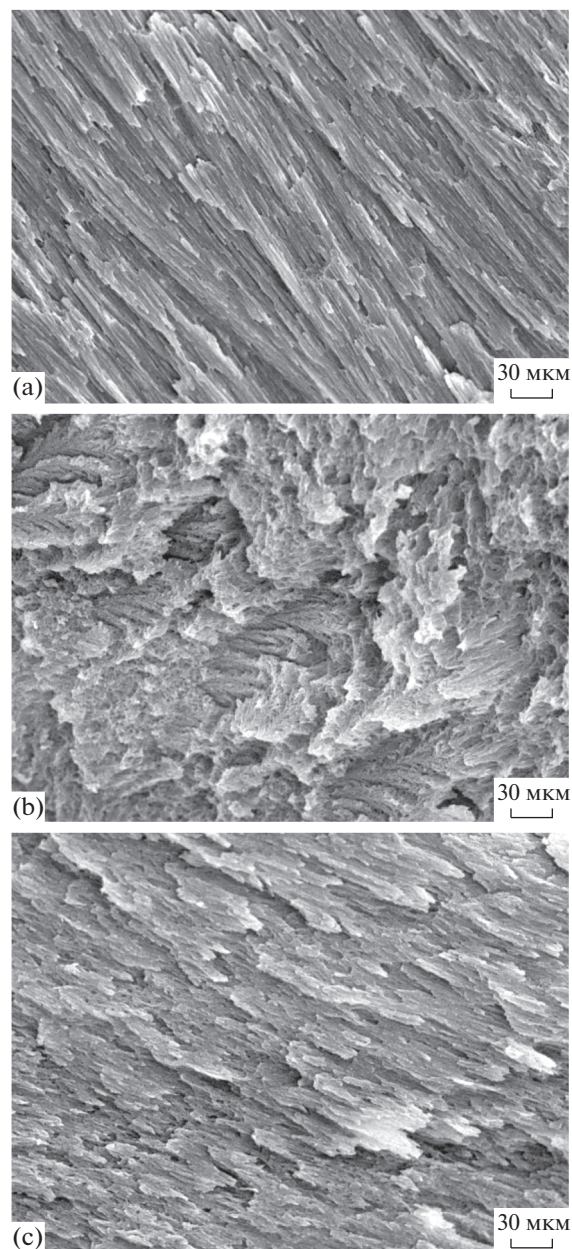


Рис. 5. СЭМ-изображения сколов криогелей ПВС, сформированных из растворов следующего состава: (а) вода–ПВС (100 г/л), (б) вода–ПВС (100 г/л)–NaF (0.4 моль/л), (в) вода–ПВС (100 г/л)–Na₂SO₄ (0.075 моль/л).

ПВС в результате введения NaF и Na₂SO₄ свидетельствует об усилении адгезионных взаимодействий между дискретной и непрерывной фазами, что в итоге превосходит эффект снижения вязкости из-за сжатия клубков ПВС, вызываемого высаливающими электролитами. Установлено также, что основное влияние на морфологию пор в изученных ККГПВС оказывает наполнитель, присутствие которого делает микроструктуру криогелей более гетерогенной.

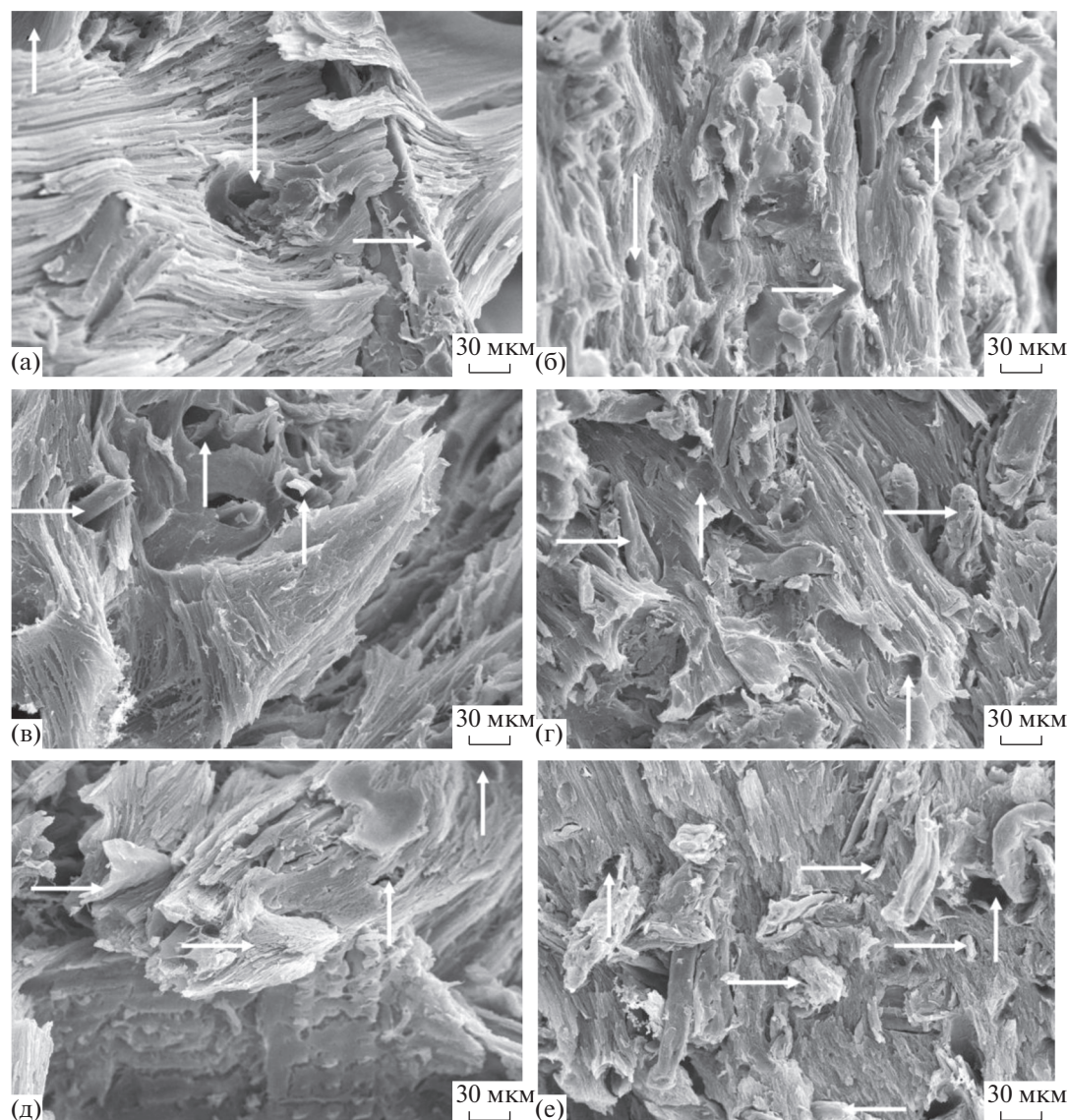


Рис. 6. СЭМ-изображения сколов ККГПВС, сформированных из дисперсий следующего состава: (а) вода–ПВС–опилки (9 мас. %), (б) вода–ПВС–МКЦ (9 мас. %), (в) вода–ПВС–опилки (9 мас. %)–NaF (0.4 моль/л), (г) вода–ПВС–МКЦ (9 мас. %)–NaF (0.4 моль/л), (д) вода–ПВС–опилки (9 мас. %)–Na₂SO₄ (0.075 моль/л), (е) вода–ПВС–МКЦ (9 мас. %)–Na₂SO₄ (0.075 моль/л). Во всех случаях использовали раствор ПВС в воде концентрации 100 г/л.

Ранее было показано [52], что ККГПВС с включенными в их матрицу частицами таких доступных и дешевых наполнителей, как древесные опилки, представляют практический интерес при разработке водоупорных экранов для защиты насыпных гидротехнических сооружений от размывания талыми водами. Поэтому простые приемы повышения физико-механических показателей и теплостойкости этих композитных криогелей с помощью добавок неорганических солей также могут иметь определенное прикладное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 641.
2. Gutiérrez M.C., Aranz I., Ferrer M.L., Del Monte F. // In: Macroporous Polymers: Production, Properties and Biological/Biomedical Applications. Ed. by Mattiasson B., Kumar A., Galaev I. Boca Raton: CRC Press, 2010. P. 83.
3. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S.V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2013. V. 187–188. P. 1.
4. Lozinsky V.I. // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 1.
5. Karimi A., Daud W.M.A.W. // Polym. Composites. 2017. V. 38. P. 1086.
6. Лозинский В.И., Вакула А.С., Зубов А.Л. // Биотехнология. 1992. № 4. С. 5.

7. *Varfolomeev S.D., Rainina E.I., Lozinsky V.I.* // Pure & Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 1193.
8. *Lozinsky V.I., Plieva F.M.* // Enzyme Microb. Technol. 1998. V. 23. P. 227.
9. *Prüsse U., Morawsky V., Dierish A., Vaccaro A., Vorlop K.-D.* // In: Environmental Catalysis. Ed. by Janssen F.J.J.G. and Santen R.A. London: Imperial College Press, 1999. P. 195.
10. *Lozinsky V.I., Plieva F.M., Galaev I.Yu., Mattiasson B.* // Bioseparation. 2001. V. 10. P. 163.
11. *Лозинский В.И.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 559.
12. *Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Dolgikh S.N.* // NATO Science Series IV Earth and Environmental Sciences. 2006. V. 65. P. 103.
13. *Лозинский В.И.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. С. 996.
14. *Plieva F.M., Galaev I.Y., Noppe W., Mattiasson B.* // Trends Microbiol. 2008. V. 16. P. 543.
15. *Baker M.I., Walsh S.P., Schwartz Z., Boyan B.D.* // J. Biomed. Mater. Res., Part B. 2012. V. 100. P. 1451.
16. *Mattiasson B.* // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 245.
17. *Измайлов А.Д., Алексерова Л.Е.* // Биохимия 2015. Т. 80. С. 867.
18. *Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., Janssen F.H.M.E., Houben R.W.G.* // Cold Reg. Sci. Technol. 2015. V. 115. P. 56.
19. *Butnaru E., Cheaburu C.N., Yilmaz O., Pricope G.M., Vasile C.* // High Perform. Polym. 2016. V. 28. P. 1124.
20. *Timofejeva A., D'Este M., Loca D.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 95. P. 547.
21. *Bober P., Trchová M., Kovářová J., Acharya U., Hromádková J., Stejskal J.* // Chem. Pap. 2018. V. 72. P. 1619.
22. *Lozinsky V.I., Zubov A.L., Kulakova V.K., Titova E.F., Rogozhin S.V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1423.
23. *Lozinsky V.I., Zubov A.L., Titova E.I.* // Enzyme Microb. Technol. 1997. V. 20. P. 182.
24. *Chu K.C., Jordan K.J., Battista J.J., Van Dyk J., Rutt B.K.* // Phys. Med. Biol. 2000. V. 45. P. 955.
25. *Lozinsky V.I., Damshkaln L.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 1609.
26. *Лозинский В.И., Савина И.Н.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 372.
27. *Савина И.Н., Лозинский В.И.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 388.
28. *Kanekio T., Ogomi D., Mitsugi R., Serizawa T., Akashi M.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 5596.
29. *Лозинский В.И., Дамикалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 649.
30. *Millon L.E., Wan V.K.* // J. Biomed. Mater. Res. Part B. 2006. V. 79. P. 245.
31. *Kuyukina M.S., Ivshina I.B., Gavrin A.Yu., Podorozhko E.A., Lozinsky V.I., Jeffree C.E., Philp J.C.* // J. Microbiol. Meth. 2006. V. 65. P. 596.
32. *Алтунина Л.К., Манжжай В.Н., Стасьева Л.А., Фуфаева М.С.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. С. 1617.
33. *Podorozhko E.A., Korlyukov A.A., Lozinsky V.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P. 1332.
34. *Подорожко Е.А., Воронцова Т.В., Лозинский В.И.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 115.
35. *Подорожко Е.А., Дьяконова Е.А., Колосова О.Ю., Клабукова Л.Ф., Лозинский В.И.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 744.
36. *Манжжай В.Н., Фуфаева М.С.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 495.
37. *Guan Y., Bian J., Peng F., Zhang X.M., Sun R.C.* // Carbohydr. Polym. 2014. V. 101. P. 272.
38. *Подорожко Е.А., Дьяконова Е.А., Лозинский В.И.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 52.
39. *Подорожко Е.А., Лунев И.А., Рябев А.Н., Кильдеева Н.Р., Лозинский В.И.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 197.
40. *Iijima M., Kosaka S., Hatakeyama T., Hatakeyama H.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 123. P. 1809.
41. *Chen J., Shi X., Ren L., Wang Y.* // Carbon. 2017. V. 111. P. 18.
42. *Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 102. P. 169.
43. *Lozinsky V.I., Kolosova O.Yu., Michurov D.A., Dubovik A.S., Vasil'ev V.G., Grinberg V.Ya.* // Gels. 2018. V. 4. Article 81.
44. *Домотенко Л.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Рогожин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. С. 1661.
45. *Лозинский В.И., Дамикалн Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 798.
46. *Marcus Y.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 1346.
47. *Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Zubov A.L., Simenel I.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. P. 1991.
48. *Patachia S., Florea C., Friedrich Chr., Thomann Y.* // Express Polym. Lett. 2009. V. 3. P. 320.
49. *Лозинский В.И., Сахно Н.Г., Дамикалн Л.Г., Бакеева И.В., Зубов В.П., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 225.
50. *Lozinsky V.I., Zubov A.L., Kulakova V.K., Titova E.F., Rogozhin S.V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1423.
51. *Lozinsky V.I., Zubov A.L., Titova E.F.* // Enzyme Microb. Technol. 1997. V. 20. P. 182.
52. *Лозинский В.И., Подорожко Е.А., Никитина Я.Б., Клабукова Л.Ф., Васильев В.Г., Бурмистров А.А., Кондрашов Ю.Г., Васильев Н.К.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 449.
53. *Аскадский А.А.* Лекции по физико-химии полимеров. М.: Физический факультет МГУ, 2001. С. 125.
54. *Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Domotenko L.V., Mamtsis A.M., Titova E.F., Belavtseva E.M., Rogozhin S.V.* // Colloid Polym. Sci. 1986. V. 264. P. 19.
55. *Voelkel J.* // Polish J. Chem. 1981. V. 55. P. 445.

56. http://www1.lsbu.ac.uk/water/kosmotropes_chaotropes.html#r1567.
57. *Лунатов Ю.С.* Наполнение полимеров // В кн. Энциклопедия полимеров. М.: “Советская энциклопедия”. Т. 2. 1974. С. 325.
58. *Кудайбергенов С.Е., Ибраева Ж.Е., Яшкарлова М.Г., Бектуров Е.А.* Композиционные гидрогелевые материалы. Семей, Республика Казахстан: Изд-во Государственного университета им. Шакарима, 2011.
59. *Лозинский В.И., Домотенко Л.В., Вайнерман Е.С., Рогожин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. С. 1805.
60. *Панков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
61. *Trieu H.H., Qutubuddin S.* // Colloid Polym. Sci. 1994. V. 272. P. 301.
62. *Willcox P.J., Howie D.W., Schmidt-Rohr K., Hoagland D.A., Gido S.P., Pudjianto S., Kleiner L.W., Venkatraman S.* // J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 3438.
63. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C / Под ред. Франкса Ф. Киев: Наукова думка, 1985.
64. *Finnegan W.G., Pitter R.L.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 189. P. 322.
65. *Wang S., Amornwittawat N., Banatlo J., Chung M., Kao Y., Wen X.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 13891.