

## СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ИОНИЗАЦИИ С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

© А. М. Бочек, И. Л. Шевчук, М. Ф. Лебедева, В. К. Лаврентьев

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: abochek@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 июня 2018 г.

После доработки 7 марта 2019 г.

Принята к публикации 20 марта 2019 г.

*Изучены реологические свойства смесей разбавленных и умеренно концентрированных водных растворов карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с полиэтиленоксидом. В разбавленных растворах смесей полимеров при переходе от натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы к частично ионизированной карбоксиметилцеллюлозе наблюдается увеличение области составов, в которой происходит отрицательное отклонение вязкости от расчетных аддитивных величин. В концентрированных растворах смесей наблюдается только положительное отклонение вязкости от аддитивных значений. Получены пленочные композиционные материалы и методами динамического механического анализа и рентгеноструктурного анализа исследованы их структурная организация и совместимость с полимером в твердом состоянии. Карбоксиметилцеллюлоза разной степени ионизации не совместима с полиэтиленоксидом в полученных композиционных пленках, и образования новых смешанных структур в них не наблюдается. Полиэтиленоксид проявляет свойства межструктурного пластификатора эфира целлюлозы.*

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза; полиэтиленоксид; реологические свойства; совместимость  
DOI: 10.1134/S0044461819050189

С целью расширения областей применения полимерных изделий проводят химическую модификацию полимеров путем введения в их состав новых функциональных групп. Другим способом придания новых функциональных свойств полимерным материалам является смешение растворов полимеров в общем растворителе и смешение полимеров в расплаве.

Водорастворимые эфиры целлюлозы, такие как натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, нашли широкое применение в строительной индустрии, пищевой промышленности и фармацевтике благодаря хорошим пленкообразующим свойствам [1, 2].

Изменяя степень ионизации карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), можно варьировать реологические свойства ее растворов и растворимость полимера в воде [3]. Также с изменением количества ионизированных групп в КМЦ изменяется и область составов

в полимерных смесях на основе эфира целлюлозы, в которых полимеры совместимы [4–6].

Полиэтиленоксид (ПЭО) (полиэтиленгликоль), как и NaКМЦ, растворим в воде и широко применяется в биотехнологии и медицине [7, 8]. В работах [9–13] показано, что ПЭО частично совместим с метилцеллюлозой, гидроксипропилцеллюлозой и хитозаном. В области составов, в которых полимеры совместимы, появляются новые свойства композиционных пленок. На основе КМЦ с ПЭО создают материалы в виде гелей и гранул для целенаправленной доставки лекарственных веществ и гемостатических материалов, а также пленочных материалов [14–16].

Представляет научный и практический интерес изучение влияния ПЭО на реологические свойства водных растворов смесей ПЭО с КМЦ разной степени ионизации, структурные характеристики полученных композиционных пленок и совместимость полимеров. Предполагается, что путем изменения степени ионизации макроцепей КМЦ можно изме-

нять систему водородных связей, существующую в концентрированных растворах смесей полимеров, а также область составов, в которых полимеры совместимы в твердом состоянии.

Целью настоящей работы являлось исследование вязкостных свойств разбавленных и умеренно концентрированных водных растворов смесей КМЦ разной степени ионизации с ПЭО, а также структурной организации полученных композитных пленок и совместимости полимеров в твердом состоянии.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали промышленный образец NaКМЦ с  $SZ = 0.46$  и  $MM = 92\ 000$  ( $СП\eta = 460$ ) и ПЭО с  $MM = 35\ 000$ ,  $T_{пл} = 64\text{--}66^\circ\text{C}$  (фирмы Fluka Chemie).

NaКМЦ предварительно была отмыта от примесей горячим 70%-ным водным раствором изопропанола в аппарате Сокслетта. Умеренно концентрированные 3 мас%-ные водные растворы NaКМЦ и ПЭО, а также разбавленные растворы (0.2 мас%-ные) готовили согласно методике [6]. Перевод NaКМЦ в Н-форму осуществляли в водном 3 мас%-ном растворе полимера согласно [3].

Вязкость разбавленных (0.2 мас%-ных) растворов смесей полимеров определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде в интервале температур  $20\text{--}40^\circ\text{C}$ . Реологические свойства концентрированных растворов исследовали с помощью ротационного вискозиметра Реотест 2.1 с рабочим узлом цилиндр-цилиндр в интервале напряжений сдвига  $3\text{--}600$  Па.

Пленки из водных растворов смесей КМЦ с ПЭО получали путем отливки раствора через фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины при  $20^\circ\text{C}$  с последующей сушкой при  $30^\circ\text{C}$ . Испарение растворителя происходило в течение 4 сут.

Температуры релаксационных переходов определяли с помощью метода динамического механического анализа (ДМА). Испытания проводили на установке DMA 242С фирмы Netzsch при частоте 1 Гц в температурном интервале  $2\text{--}280^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $5$  град·мин $^{-1}$ .

Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке ДРОН-2.0. Использовалось излучение  $\text{CuK}\alpha$ , монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Образцы готовились в виде пакета пленок толщиной  $1\text{--}2$  мм.

### Обсуждение результатов

По характеру изменения вязкости разбавленных растворов смесей полимеров можно судить о ме-

жмолекулярном взаимодействии в растворе макромолекул разного химического строения. В связи с этим было изучено изменение приведенной вязкости  $\eta_{прив}$  0.2%-ных растворов смесей NaКМЦ и КМЦ со степенью ионизации  $\alpha = 0.3$  с ПЭО. На рис. 1 представлены зависимости изменения приведенной вязкости разбавленных растворов от состава смешанных систем. Для сравнения были рассчитаны теоретические значения аддитивных величин приведенной вязкости  $\eta_{прив.расч}$ . Расчеты проводили по формуле

$$\eta_{прив.расч} = \eta_{прив.1}(c_1/c) + \eta_{прив.2}(c_2/c), \quad (1)$$

где  $\eta_{прив.1}$  и  $\eta_{прив.2}$  — приведенные вязкости разбавленных растворов КМЦ и ПЭО,  $c_1/c$  и  $c_2/c$  — массовые доли полимеров в растворах смесей.

Перевод NaКМЦ в частично ионизированную форму сопровождается снижением величин  $\eta_{прив}$ , обусловленным изменением конформаций макромолекул полиэлектролита, что хорошо согласуется с данными работ [3, 4].

В разбавленных растворах полимерных смесей NaКМЦ–ПЭО наблюдается небольшое положительное отклонение вязкости от аддитивных величин. В случае смесей КМЦ ( $\alpha = 0.3$ ) с ПЭО наблюдаются отрицательное и положительное отклонения вязкости от аддитивных величин, свидетельствующие об изменении характера взаимодействия макромолекул КМЦ и ПЭО в разбавленных растворах.

Положительное отклонение вязкости смесей разбавленных растворов от аддитивных значений может

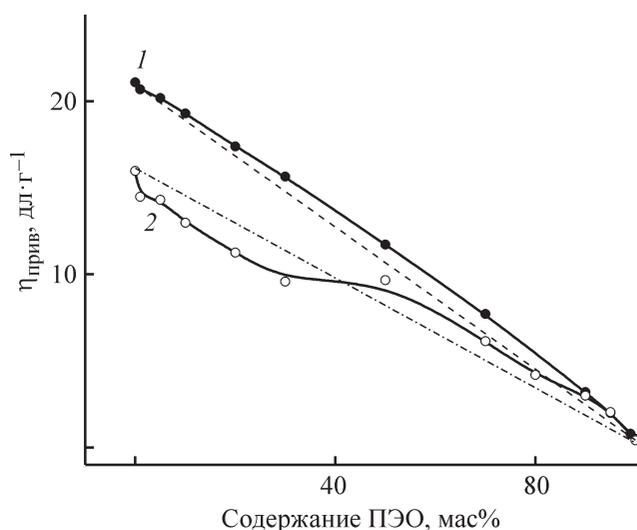


Рис. 1. Зависимости приведенной вязкости 0.2%-ных водных растворов смесей NaКМЦ–ПЭО (1) и КМЦ ( $\alpha = 0.3$ )–ПЭО (2) при  $20^\circ\text{C}$  от состава.

Штриховые линии — расчетные аддитивные значения.

свидетельствовать о преобладании в растворе межмолекулярных взаимодействий разноименных макромолекул, приводящих к образованию структур, которые имеют больший гидродинамический объем, чем средневесовой гидродинамический объем макромолекул отдельных компонентов. Подобная закономерность наблюдалась для смесей NaКМЦ с поли-N-винилформамидом [17]. Отрицательное отклонение значений приведенной вязкости растворов смесей от аддитивных значений может быть обусловлено как компактизацией макромолекул полимеров в случае их несовместимости, так и образованием смешанных комплексов, имеющих меньший объем по сравнению с гидродинамическими объемами макромолекул одного и другого полимеров [18]. В зависимости от состава смеси полимеров может наблюдаться положительное и отрицательное отклонение вязкости разбавленных растворов от расчетных величин.

С целью исследования межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах были изучены реологические свойства 3%-ных (мас.) растворов смесей. На рис. 2 в качестве примера представлены кривые течения растворов смесей NaКМЦ и КМЦ ( $\alpha = 0.3$ ) с ПЭО.

Кривые течения растворов представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей. Вязкость растворов NaКМЦ и КМЦ существенно больше вязкости раствора ПЭО, что связано с разной молекулярной массой полимеров и равновесной жесткостью макроцепей: эфир целлюлозы является полужесткоцепным, а ПЭО — гибкоцепным полимером.

При переходе от разбавленных растворов к концентрированным наблюдается положительное откло-

нение вязкости от аддитивных значений (рис. 3). Для сравнения были рассчитаны значения аддитивных величин вязкости по выражению

$$\lg \eta_{\text{расч}} = \sum W_i \lg \eta_i, \quad (2)$$

где  $W_i$  — массовая доля компонента в растворе,  $\lg \eta_i$  — логарифм вязкости раствора каждого из полимеров.

На основании температурных зависимостей вязкости растворов были рассчитаны значения теплоты активации вязкого течения  $E_a$ . Аддитивные величины вязкости и  $E_a$  растворов смесей рассчитаны по тем же формулам, что и для вязкости. Видно, что зависимости для двух изученных систем различны. Для системы NaКМЦ–ПЭО наблюдается положительное отклонение значений  $E_a$  от аддитивных величин, свидетельствующее об упрочнении структуры растворов, тогда как в случае КМЦ–ПЭО в области добавок последнего до 20% наблюдается отрицательное отклонение, а при более высоком содержании ПЭО — положительное. Такое изменение значений  $E_a$  отражает существенную перестройку структуры растворов КМЦ–ПЭО в зависимости от соотношения компонентов.

Из изученных растворов методом сухого формования были получены пленки и изучена их структурная организация и совместимость полимеров. На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных пленок. Для КМЦ наблюдаются характерные рефлексы при  $2\theta$  12 и 21.5°, относящиеся к плоскостям 110 и 020 [19]. Перевод NaКМЦ в НКМЦ не сказывается на положении рефлексов эфира целлюлозы.

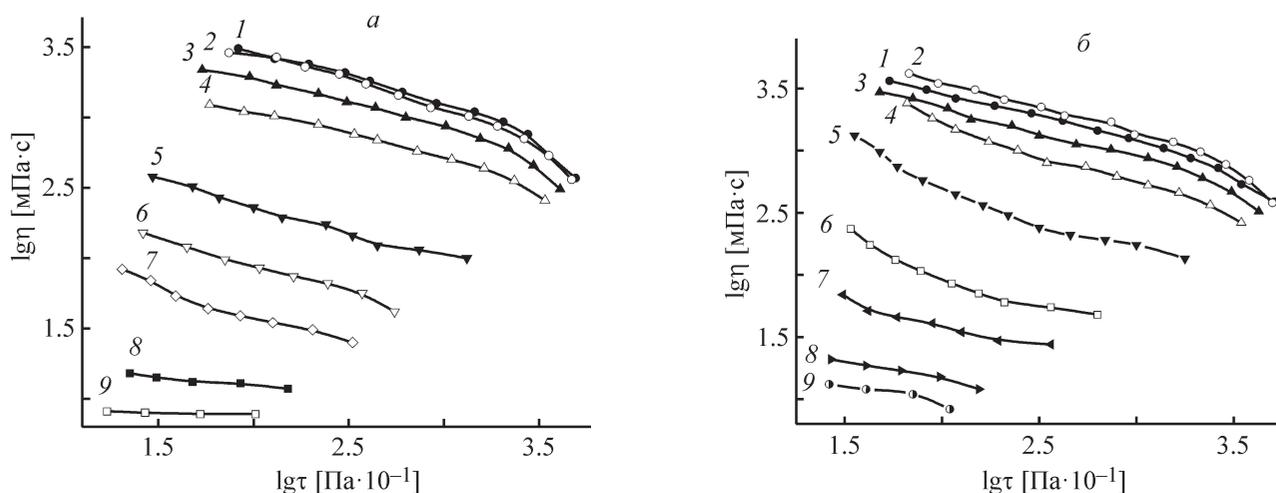


Рис. 2. Кривые течения 3%-ных водных растворов NaКМЦ (1), смесей NaКМЦ–ПЭО (2–8), ПЭО (9) (а) и КМЦ ( $\alpha = 0.3$ ) с ПЭО (б) при 20°C.

Содержание ПЭО (мас%): 2 — 1, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 50, 6 — 80, 7 — 90, 8 — 99.

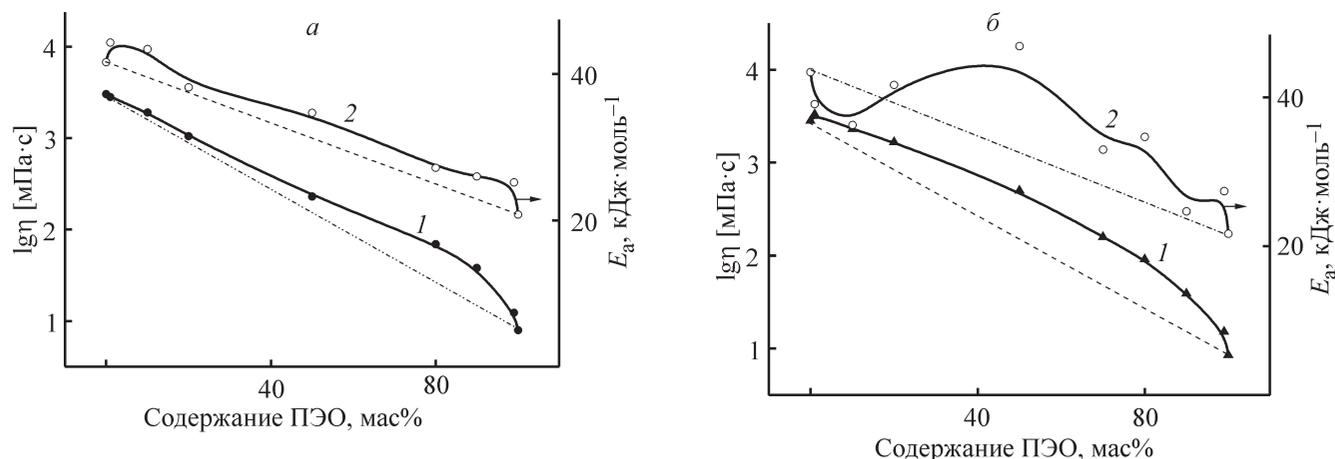


Рис. 3. Зависимости вязкости ( $\lg \tau = 2.0$ ) при 20°C (1) и  $E_a$  (2) 3%-ных растворов смесей NaКМЦ–ПЭО (а) и КМЦ ( $\alpha = 0.3$ )–ПЭО (б) от состава.

Образы КМЦ находятся практически в аморфном состоянии. Для ПЭО наблюдаются характерные рефлексы при  $2\theta$  19 и 23° [8]. Высокая интенсивность и узкая полуширина рефлексов ПЭО свидетельствует о том, что ПЭО находится в композиционных пленках в кристаллическом состоянии и смешанных структур не образуется, т. е. в пленках присутствуют две фазы: КМЦ в аморфном состоянии и кристаллический ПЭО. В зависимости от состава наблюдается наложение рефлексов одного полимера на рефлексы другого.

Для установления области составов, в которых эфиры целлюлозы совместим с ПЭО, методом ДМА были определены температуры релаксационных переходов в композиционных пленках (см. таблицу). При

анализе данных ДМА температуру переходов определяли по изменению модуля потерь  $E''$  и изменению тангенса угла механических потерь  $\text{tg} \delta$ . В качестве примера на рис. 5 представлены температурные зависимости модуля упругости  $E'$ , модуля потерь  $E''$  и  $\text{tg} \delta$  для пленок чистой NaКМЦ и NaКМЦ с 20% ПЭО. Отметим, что при содержании в смесях больше 20% ПЭО пленки получались хрупкими, вследствие чего не представлялось возможным их изучение.

Для целлюлозы и ее производных температура стеклования  $T_g$  в зависимости от содержания влаги в образцах, степени замещения, а также метода определения находится в интервале 160–240°C, а при более высоких температурах происходит плавление и разрушение полисахаридов [20–24]. Температура

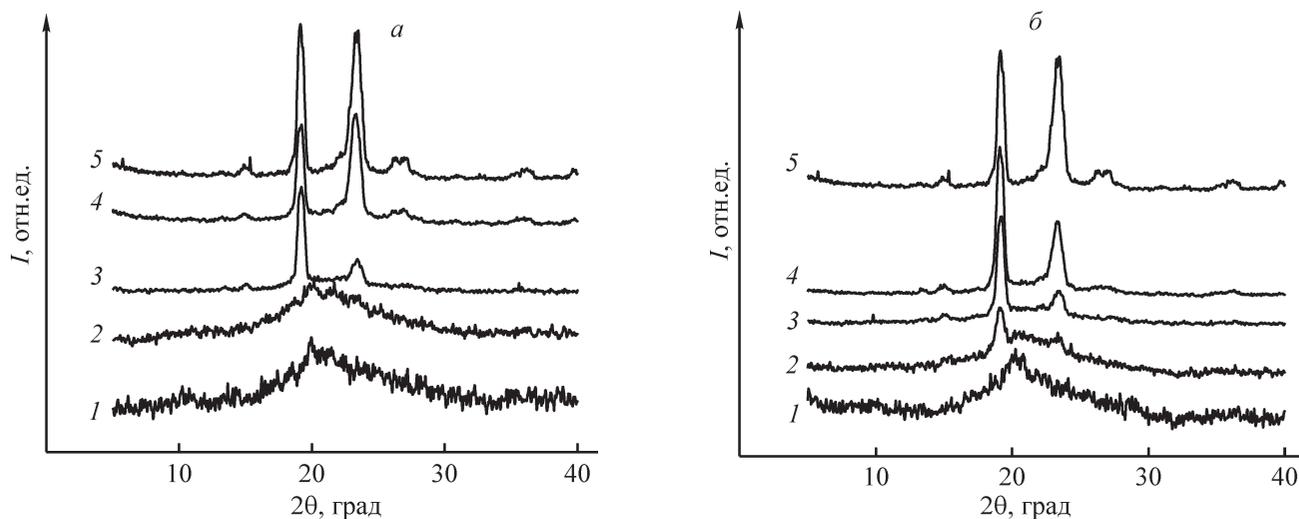


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы композиционных пленок NaКМЦ (а) и КМЦ ( $\alpha = 0.30$ )–ПЭО (б).

1 — эфир целлюлозы, 2–4 — смеси эфир целлюлозы–ПЭО, 5 — ПЭО.  
Содержание ПЭО (мас%): 2 — 10, 3 — 20, 4 — 50.

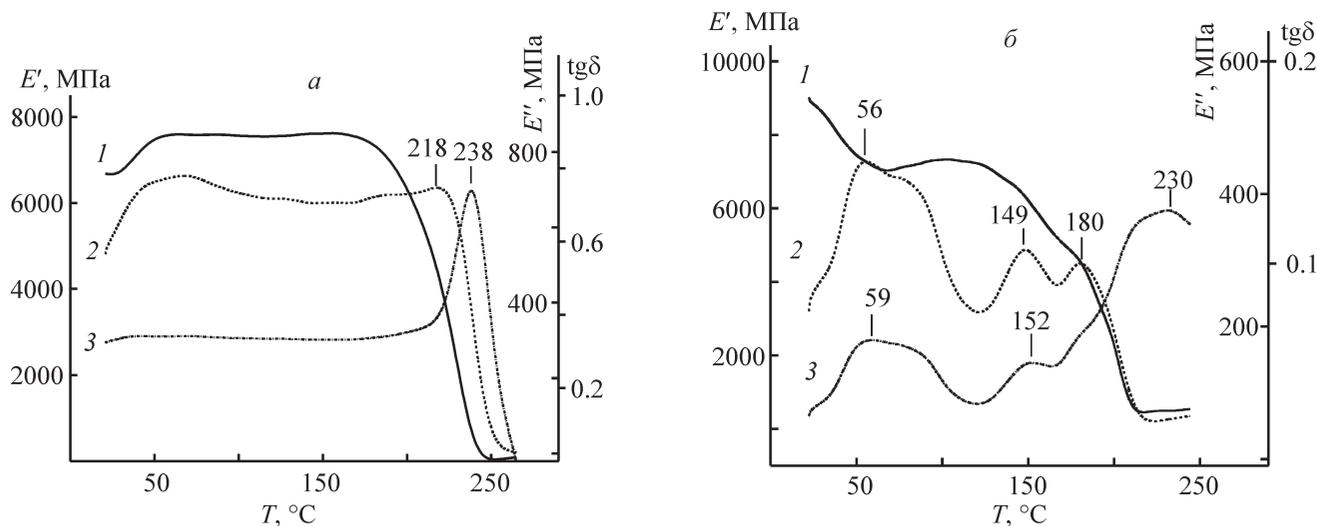


Рис. 5. Температурные зависимости модуля упругости  $E'$  (1), модуля потерь  $E''$  (2) и тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  (3) для пленок NaKMЦ (a) и NaKMЦ + 20% ПЭО (б).

плавления ПЭО по данным разных авторов находится в интервале 60–74 °C [25, 26].

Для NaKMЦ наблюдается один температурный переход при 218 и 238 °C, определенный по изменению модуля потерь  $E''$  и  $\text{tg}\delta$  (рис. 5, a). В композиционной пленке NaKMЦ + 20% ПЭО наблюдаются три температурных перехода при 56, 149 и 180 °C (определенные по  $E''$ ) и при 59, 152 и 230 °C (определенные по  $\text{tg}\delta$ ) (рис. 5, б). Первый температурный переход относится к плавлению ПЭО в композиционной пленке, и он близок к литературным данным [25, 26]. Выше было показано, что в композиционных пленках ПЭО находится в кристаллическом состоянии в виде отдельной фазы (рис. 4). Третий температурный

переход относится к стеклованию NaKMЦ. Второй температурный переход (149 и 152 °C) может быть связан с тем, что при температуре выше температуры плавления ПЭО последний выступает в качестве межструктурного пластификатора эфира целлюлозы. Поэтому наблюдаются два температурных перехода, относящиеся к пластифицированному эфиру целлюлозы и чистой KMЦ, т. е. определенная часть эфира целлюлозы находится в пластифицированном виде, а другая – без пластификатора.

Наблюдаемые температурные переходы в интервале температур 50–70 и 218–250 °C, относящиеся к плавлению ПЭО и стеклованию KMЦ, свидетельствуют о несовместимости полимеров в твердом со-

#### Температуры переходов в композиционных пленках KMЦ–ПЭО, определенные методом ДМА

Состав, мас%		Температура переходов в пленках, °C		Максимальная достигнутая температура в процессе ДМА
эфир целлюлозы	ПЭО	по $E''$	по $\text{tg}\delta$	
NaKMЦ–ПЭО				
100	0	218	238	266
90	10	53, 130, 199	59, 145, 237	250
80	20	56, 149, 180	59, 152, 230	250
KMЦ ( $\alpha = 0.30$ )–ПЭО				
100	0	221	247	268
90	10	56, 140, 229	68, 250	260
80*	20	—	—	—

\* Хрупкая пленка.

стоянии. Появление промежуточного температурного перехода (130–150°C) отражает эффект межструктурной пластификации эфира целлюлозы полиэтиленоксидом.

### Выводы

В разбавленных водных растворах смесей карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с полиэтиленоксидом наблюдаются положительные и отрицательные отклонения вязкости от аддитивных значений, обусловленные изменением конформаций макромолекул полимеров вследствие возможного взаимодействия разнородных макромолекул и изменения рН среды. В концентрированных растворах смесей наблюдается положительное отклонение вязкости систем от аддитивных величин, свидетельствующее об упрочнении структуры растворов.

В композиционных пленках присутствуют две фазы: карбоксиметилцеллюлоза в аморфной форме и полиэтиленоксид в кристаллической форме. Полиэтиленоксид не совместим с карбоксиметилцеллюлозой. При температуре выше температуры плавления полиэтиленоксида последний выполняет роль межструктурного пластификатора эфира целлюлозы.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Бочек Александр Михайлович*, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4465-0649>

*Шевчук Ирина Леонидовна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1818-3138>

*Лаврентьев Виктор Константинович*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9930-4666>

*Лебедева Марина Флавиановна*, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7205-9314>

### Список литературы

- [1] *Simkovic I.* // Carbohydrate Polym. 2013. V. 95. N 2. P. 697–15.
- [2] *Martelli S. M., Motta C., Caon T., Alberton J., Bellettoni I. C., Prado A. C. P., Barreto P. L. M., Soldi V.* // LWT — Food Science and Technology. 2017. V. 77. P. 21–29.
- [3] *Юсупова Л. Д., Бочек А. М., Петропавловский Г. А.* // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 7. С. 1187–1191 [*Yusupova L. D., Bochek A. M., Petropavlovskii G. A.* // Russ. J. Appl. Chem. 1994. V. 67. N 7. P. 1051–1054].
- [4] *Бочек А. М., Шевчук И. Л., Калюжная Л. М.* // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 4. С. 654–658 [*Bochek A. M., Shevchuk I. L., Kalyuzhnaya L. M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 4. P. 691–695].
- [5] *Князева Т. Е., Мясникова И. Б., Медведева В. Б., Семчиков Ю. Д.* // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48Б. № 5. С. 864–868 [*Knyazeva T. E., Miasnikova I. B., Medvedeva V. B., Semchikov Yu. D.* // Polym. Sci. Ser. B. 2006. V. 48. N 56. P. 113–117].
- [6] *Бочек А. М., Шевчук И. Л., Гаврилова И. И., Нестерова Н. А., Панарин Е. Ф., Юдин В. Е., Лебедева М. Ф., Попова Е. Н., Калюжная Л. М., Волчек Б. З., Власова Е. Н.* // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 9. С. 1502–1510 [*Bochek A. M., Shevchuk I. L., Gavrilova I. I., Nesterova N. A., Panarin E. F., Yudin V. E., Lebedeva M. F., Popova E. N., Kalyuzhnaya L. M., Volchek B. Z.* // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 9. P. 1413–1421].
- [7] *Cai Zh., Kim J.* // Cellulose. 2010. V. 17. N 1. P. 83–91.
- [8] *Nasir N. F. M., Zain N. M., Raha M. G., Kadri N. A.* // Am. J. Appl. Sci. 2005. V. 2. N 12. P. 1578–1583.
- [9] *Alexandridis P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. N 20. P. 6935–6942.
- [10] *Fuller C. S., MacRae R. J., Walther M., Cameron R. E.* // Polymer. 2001. V. 42. N 23. P. 9583–9592.
- [11] *Jiang W. H., Han S. J.* // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1998. V. 36. N 8. P. 1275–1281.
- [12] *Алексеев В. Л., Кельберг Е. А., Бронников С. В., Евмененко Г. А.* // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43Б. № 10. С. 1856–1860 [*Alekseev V. L., Kel'berg E. F., Evmenenko G. A., Bronnikov S. V.* // Polym. Sci. Ser. B. 2001. V. 43. N 10–11. P. 281–284].
- [13] *Basavaraju K. S., Damappa T., Rai S. K.* // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. 2008. V. 47. N 3. P. 417–425.
- [14] *Kono H.* // Carbohydrate Polym. 2014. V. 106. N 1. P. 84–93.
- [15] *Barba B. J. D., Aranilla C. T., Relleve L. S., Cruz V. R. C., Vista J. R., Abad L. V.* // Radiation Phys. Chem. 2018. V. 144. P. 180–188.
- [16] *Surov O. V., Voronova M. I., Afineevskii A. V., Zakharov A. G.* // Carbohydrate Polym. 2018. V. 181. P. 489–498.
- [17] *Бочек А. М., Шевчук И. Л., Гаврилова И. И., Нестерова Н. А., Панарин Е. Ф., Гофман И. В., Лаврентьев В. К.* // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 9. С. 1524–1529 [*Bochek A. M., Shevchuk I. L., Gavrilova I. I., Nesterova N. A., Panarin E. F., Gofman I. V., Lavrent'ev V. K.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1622–1627].
- [18] *Бочек А. М., Nishiyama Sh., Забивалова Н. М., Гаврилова И. И., Нестерова Н. А., Полторацкий Г. М., Панарин Е. Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. 2010. Т. 52А. № 8. С. 1379–1385 [*Bochek A. M., Nishiyama Sh., Zabivalova N. M., Gavrilova I. I.,*

- Nesterova N. A., Poltoratskii G. M., Panarin E. F.* // Polym. Sci. Ser. A. 2010. V. 52. N 8. P. 775–780].
- [19] *Бочек А. М., Забивалова Н. М., Юдин В. Е., Гофман И. В., Лаврентьев В. К., Волчек Б. З., Власова Е. Н., Абалов И. В., Брусиловская Н. Г., Осовская И. И.* // Высокомолекуляр. соединения. 2011. Т. 53А. № 12. С. 2085–2093 [*Bochek A. M., Zabivalova N. M., Yudin V. E., Gofman I. V., Lavrent'ev V. K., Volchek B. Z., Vlasova E. N., Abalov I. V., Brusilovskaya N. G., Osovskaya I. I.* // Polym. Sci. Ser. A. 2011. V. 53. N 12. P. 1167–1174].
- [20] *Rimduisit S., Jingjid S., Damrongsakkul S. Tiptipakorn S., Takeichi T.* // Carbohydrate Polym. 2008. V. 72. N 3. P. 444–455.
- [21] *Yano S.* // Polymer. 1994. V. 35. N 25. P. 5565–5570.
- [22] *Gómez-Carracedo A., Alvarez-Lorenzo C., Gómez-Amoza J. L., Concheiro A.* // J. Thermal Anal. Calorim. 2003. V. 73. N 2. P. 587–596.
- [23] *Almasi H., Ghanbarzadeh B., Entezami Ali A.* // Int. J. Biol. Macromol. 2010. V. 46. N 1. P. 1–5.
- [24] *Gupta B., Agarwal R., Alam M. S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. P. 1–8.
- [25] *Rajeh A., Morsi M. A., Elashmawi I. S.* // Vacuum. 2019. V. 159. P. 430–440.
- [26] *Сашина Е. С., Внучкин А. В., Новоселов Н. П.* // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 10. С. 1664–1667 [*Sashina E. S., Vnuchkin A. V., Novoselov N. P.* // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 10. P. 1643–1646].
-