

УДК 541.64:547(458+743)

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗА–ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ И НОВЫЕ ВОЛОКНА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2022 г. Ю. А. Егоров^{а,*}, В. В. Макарова^а, Г. А. Шандрюк^а, В. Г. Куличихин^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: yuegor@googlemail.com

Поступила в редакцию 23.08.2021 г.

После доработки 08.10.2021 г.

Принята к публикации 19.10.2021 г.

Исследовано фазовое и реологическое поведение совместных растворов целлюлозы и поли-N-винилпирролидона в N-метилморфолин-N-оксиде с различным количеством воды. При содержании ПВП до 30 мас. % по отношению к целлюлозе и температурном интервале 100–120°C рассматриваемые системы представляют собой эмульсии, и их реологическое поведение определяется особенностями дисперсной фазы, характером межфазной границы и ее устойчивостью в процессе деформирования. Полученные зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига подтверждают эту гипотезу. Присутствие в эмульсии дисперсной фазы раствора ПВП не вызывает ухудшения реологических свойств, сохраняя таким образом условия получения композитных волокон, аналогичные формованию волокон из целлюлозных растворов. Используя метод твердофазного растворения целлюлозы с последующим переводом раствора в вязкотекучее состояние, показана возможность получения композитных волокон, открывающая перспективы их многоцелевого использования. Термическое поведение волокон, исследованное методом ДСК, указывает на интенсивное межфазное взаимодействие компонентов. Механические характеристики волокон, полученные методом испытания на разрыв, сопоставимы с показателями для гидратцеллюлозных волокон.

DOI: 10.31857/S2308112022010023

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза – распространенный и доступный биополимер, продукты переработки которого широко применяются в различных сферах хозяйственной деятельности и современных технологиях. Возрастающие требования к материалам из возобновляемого природного сырья стимулируют постоянный интерес к поиску и переработке полимерных систем на ее основе с улучшенными эксплуатационными свойствами. К настоящему времени известны многочисленные композиции целлюлозы как с синтетическими, так и с природными полимерами и исследованы их свойства [1]. Особое внимание и интерес представляют гидрофильные системы со структурой, основанной на образовании межмолекулярных водородных связей. Результатам исследования поведения таких систем, являющихся основой для получения волокон, пленок, гелей различного назначения, посвящены обзоры [2, 3]. В частности, были исследованы композиции целлюлозы с полиакрилонитрилом, поливиниловым спиртом, нейлоном-6,

поликапролактамом и фиброином шелка в диметилацетамиде в присутствии хлорида лития [4–8], хитозаном в среде уксусной и трифторуксусной кислот [9], куоксене (ацетон/уксусная кислота) и растворе гидроксида натрия [10, 11].

Исследования совместимости целлюлозы с полимерами в растворах гидроксида натрия, а также в присутствии карбамида или тиокарбамида, с целью получения функциональных пленок или волокон, показали принципиальные ограничения, связанные с неустойчивостью многих синтетических полимеров в таких растворах при высоких значениях pH (14.0–14.5). Однако это не ограничивает использование других полимеров полисахаридной структуры – крахмала, альгинатов, ксантана, хитина и хитозана [12].

Разработка и усовершенствование методов прямого растворения целлюлозы в оксидах третичных аминов в 60-х годах XX века, в частности, в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО) [13], стимулировали на протяжении последующих десятилетий развитие технологической базы для эф-

фективной, экологически чистой и экономичной переработки целлюлозы, что способствовало распространению ММО в качестве растворителя, коммерциализации производства волокна марки Лиоцелл и росту его конкурентоспособности [14–16].

Прямое растворение целлюлозы в ММО позволило получать композитные волокна с новыми функциональными свойствами [3]. Так, были исследованы системы целлюлозы с крахмалом, карбоксиметилированным хитином, полиэтиленгликолем, хитозаном [17], а также фиброином шелка [18]. Способность целлюлозы и фиброина образовывать растворы в ММО в широком интервале концентраций была использована для получения волокон с улучшенными механическими характеристиками и биосовместимостью.

Относительно недавно был предложен метод твердофазного растворения целлюлозы, основанный на предварительной механохимической активации смеси целлюлозы и ММО или его моногидрата, при которой образование твердых растворов является результатом индуцированных интенсивным сдвигом напряжений и пластической деформации системы [19]. Преимущество данного метода — высокая технологичность, прежде всего в аспекте аппаратурного совмещения процессов механохимической активации и перевода системы, содержащей до 25% целлюлозы, в вязкотекучее состояние [20]. Использование этой методологии инициировало изучение процессов структурообразования в системах целлюлоза–ММО, содержащих полярные жидкокристаллические алкиленароматические гомо- и сополиэферы и аморфный поли-*m*-фениленизофталамид, а также получение волокон на их основе [21, 22].

Известно, что многие водорастворимые синтетические полимеры, в частности поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) могут образовывать водородные связи и интерполимерные комплексы с макромолекулами целлюлозы, ее производными и другими полимерами природного происхождения. Будучи химически инертным и термически устойчивым, нетоксичным и биосовместимым, ПВП в сочетании с целлюлозой как ключевой биоразлагаемой основой могли бы стать перспективными для биомедицинских целей, таких как создание материалов и контейнеров для доставки лекарственных веществ, мембранных материалов и пленок с улучшенными сорбционными, антибактериальными и другими свойствами [23]. Способность ПВП к гидрофобно-гидрофильному взаимодействию с широким кругом лекарственных веществ, определяет перспективы его использования в качестве ключевого компонента для создания лекарственных систем и форм с улучшенной биодоступностью действующего активного компонента [24].

Методологические подходы к получению новых композиционных материалов и волокон на основе целлюлозы и ПВП нашли отражение в ряде публикаций [25–27]. В работе [28] исследовали волокнистые материалы из нанокристаллической целлюлозы и ПВП, содержащие наночастицы серебра в качестве бактерицидной добавки, полученные электроформованием. Авторами отмечен ряд их преимуществ по сравнению с традиционными перевязочными материалами, в том числе улучшенные антибактериальные свойства. Получение композиционных мембран и пленок из нанокристаллической целлюлозы и ПВП для доставки лекарственных средств и отличающихся устойчивостью к действию ферментов описано в работе [29].

Некоторым фундаментальным закономерностям физико-химического поведения смесей целлюлозы и ПВП, их совместимости и структуре волокон и пленок посвящены работы [30, 31]. Из совместных растворов в ММО–ДМСО с использованием коагулирующей системы диоксан–вода в процессе коагуляции происходит распад на фазы с последующими стадиями формирования композитных волокон [30]. В пользу возможности получения композитного материала с высокой и однородной степенью дисперсности свидетельствует использование растворяющей системы ДМСО–параформальдегид [31]. После окончательного удаления растворителей в вакууме, пленки были исследованы методами рентгеновской дифракции, ТГА, ДМА, ИК-спектроскопии и твердофазного ЯМР ^1H . Эти данные подтверждают сильное межмолекулярное взаимодействие соответствующих функциональных групп.

В настоящей работе была поставлена задача исследования морфологии и реологического поведения совместных растворов целлюлозы и ПВП в ММО, получения композитных волокон и изучения их термических и механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы

В работе использовали порошковую древесную целлюлозу со степенью полимеризации 600 ± 10 , содержанием влаги $8 \pm 1\%$ и массовым содержанием α -целлюлозы $94 \pm 1\%$, ПВП с торговыми наименованиями Kollidon K-17 ($M_w = (7-11) \times 10^3$) и Plasdone K-30 ($M_w = (50-60) \times 10^3$), далее обозначаемые как ПВП-1 и ПВП-2 соответственно, а также предотвращающий деструкцию целлюлозы — пропилгаллат. Растворителем служили ММО с содержанием воды 8–10% ($\text{ММО} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ММО} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) и его моногидрат (МГ ММО), содержащий 13.3% воды.

Для получения композитных волокон приготавливали твердые предрастворы целлюлозы в

ММО (или МГ ММО) с различным содержанием ПВП. Необходимые количества реагентов, взвешенные на аналитических весах, переносили в герметично закрывающуюся емкость и интенсивно перемешивали в течение 5 мин. Затем механическую смесь переносили в фарфоровую ступку и осуществляли твердофазную активацию путем интенсивного перетира смеси в течение 2–3 мин при комнатной температуре.

Иммобилизацию ПВП на целлюлозе выполняли в водном растворе. Навеску 2.5 г ПВП 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 суток. Твердую фазу отделяли на стеклянном фильтре и сушили при 100°C в течение 12 ч. Продукт также использовали для получения твердого предраствора. Для доказательства иммобилизации ПВП на целлюлозе предварительно были зарегистрированы ИК-спектры целлюлозы, ПВП и продукта их взаимодействия.

Получение композитных волокон методом сухо-мокрого формования осуществляли на капиллярном реометре “Rheoscope 1000” (“CEAST”, Италия), 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 течение раствора достигалось при использовании капилляра длиной 20 мм и диаметром 0.5 мм. Скорость подачи раствора составляла 2 мм/мин, скорость намотки волокна 50–90 м/мин. Высота воздушного зазора между капилляром и коагулянт (дистиллированной водой) 50–80 мм. Полученные волокна промывали дистиллированной водой с четырехкратной заменой воды каждые 30 мин.

Для оценки интервала температур от начала плавления твердых растворов до их полной гомогенизации (температурный интервал 90–130°C), а также оценки их морфологии, использовали метод поляризационной оптической микроскопии (микроскоп “Voetius”, VEB Kombinat Nadema, бывшая ГДР). Для этого небольшое количество твердого раствора помещали на предметное стекло и сверху накрывали покровным стеклом. Далее наблюдали за процессом перехода в расплавленное состояние, при необходимости используя интерференционные светофильтры. С помощью того же микроскопа анализировали морфологию твердых струй (экструдатов) – предшественников композитного волокна.

Реологическое поведение полученных растворов изучали на ротационном реометре “Physica MCR 301” (“Anton Paar”, Австрия) в рабочем узле конус–плоскость (диаметр 25 мм) в условиях не-

прерывного режима деформирования в диапазоне скоростей сдвига 10^{-3} – 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 в осцилляционном режиме. Измерения проводили в интервале температур 100–120°C.

Растворимость ПВП в МГ ММО, совместимость растворов ПВП и целлюлозы в МГ ММО, а также процесс осаждения исследовали методом лазерной микроинтерферометрии. Образец ПВП готовили в виде пленки толщиной 60–80 мкм путем прессования при температуре выше температуры его размягчения. Твердофазные растворы ПВП и целлюлозы предварительно прогревали при 110–120°C до перехода в текучее состояние (20–30 мин), после чего помещали между стеклами и с помощью полиимидных пленок-прокладок толщиной 60 мкм фиксировали толщину зазора ячейки. Эксперимент выполняли в режиме ступенчатого подъема и снижения температуры от 70 до 130°C. Совместное осаждение компонентов из твердых растворов ММО проводили при 25 и 65°C. Предварительно диффузионные ячейки выдерживали при 115°C до образования гомогенного раствора, понижая затем температуру до требуемой и приводили в контакт с осадителем – водой. Момент соприкосновения компонентов считали началом диффузионного процесса. В качестве источника света использовали модульный лазер KLM-A532-15-5 с длиной волны 532 нм. Интерференционную картину регистрировали с помощью цифровой видеокамеры с передачей изображения на компьютер. Показатели преломления растворов и исходных компонентов определяли на рефрактометре ИРФ-22, подключенном к термостату “Huber” СС304.

ИК-спектры регистрировали на ИК-микроскопе “HYPERION-2000”, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром “IFS-66 v/s Bruker” (кристалл Ge, число сканирований 50, разрешение 2 см⁻¹, диапазон 4000–600 см⁻¹).

Термическое поведение волокон исследовали на приборе “DSC 823e Mettler Toledo” (Швейцария). Измерения проводили в алюминиевых тиглях объемом 40 мкл с перфорацией в диапазоне температур 20–200°C при скорости нагревания 10 град/мин. Расход инертного газа (азот) 50 мл/мин.

Механические свойства волокон определяли на разрывной машине И11М (“Точприбор-КБ”, Россия) для испытания конструкционных материалов при скорости растяжения 1 мм/мин, длине образца 10 мм, комнатной температуре 22–

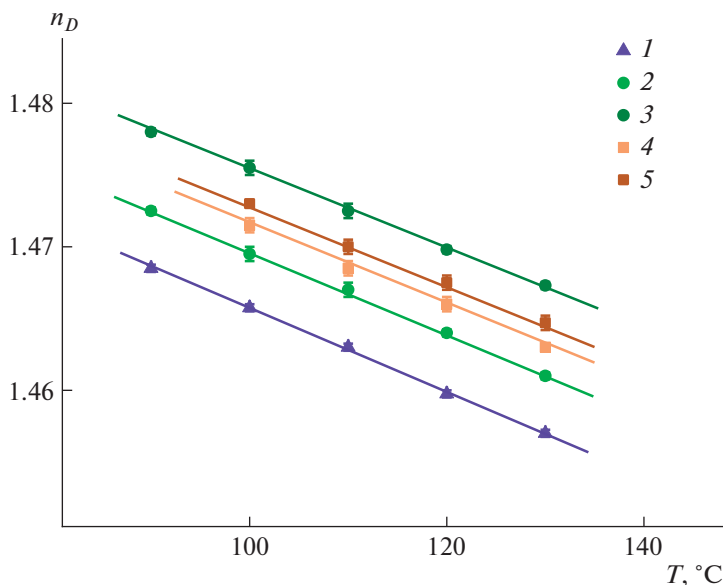


Рис. 1. Температурные зависимости показателей преломления растворов и МГ ММО (1) и композиций 5% ПВП–МГ ММО (2), 20% ПВП–МГ ММО (3), 12% целлюлозы–МГ ММО (4), 16% целлюлозы–ММО (5). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

24°C и относительной влажности воздуха 25–30% согласно ГОСТ 11262-80.

Элементный анализ на содержание азота, с целью определения количества ПВП и ММО, содержащихся в волокнах, выполнен на CHNS-анализаторе элементного состава органических соединений “Thermo Flash 2000” (Великобритания) в условиях динамической вспышки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для успешной реализации метода сухо-мокрого формования композитных волокон из растворов в ММО необходима исчерпывающая информация о растворимости каждого компонента системы, структурно-реологическом и фазовом состоянии раствора и его морфологии. Растворимость ПВП в ММО была исследована методом лазерной микроинтерферометрии [32]. Предварительно были определены показатели преломления компонентов в ММО (МГ ММО). Для растворов соблюдались линейные зависимости от температуры (рис. 1). Экстраполяция значений показателей преломления растворов ПВП в МГ ММО при выбранной температуре приводит к показателю преломления для ПВП, равному 1.52, что согласуется с литературными данными. Разница показателей преломления ПВП и ММО составляет 0.054; это соответствует формированию в зоне взаимодействия 12 интерференционных полос. Разница показателей преломления между растворами ПВП и целлюлозы 0.002–0.003, что отвечает 1–2 интерференционным полосам.

На рис. 2 показана типичная интерферограмма для системы ПВП–МГ ММО выше температуры плавления растворителя. Видимая граница является оптической и определяется резким изменением значений показателей преломления, при этом интерференционные полосы непрерывно переходят из одного компонента в другой. Размеры пленки ПВП уменьшаются со временем, что свидетельствует о полном растворении ПВП в МГ ММО выше его температуры плавления.

Предпосылкой получения однородных растворов двух полимеров при относительно небольшом содержании одного из них может стать его предварительная иммобилизация. На рис. 3 представлены ИК-фурье-спектры байкальской целлюлозы (в виде порошка) и двух образцов целлюлозы с иммобилизованным на ней ПВП различной молекулярной массы в сравнении со спектром ПВП из базы данных ИК-спектров полимеров. Все спектральные признаки ПВП (усиление интенсивности полос в области валентных 2935 см^{-1} и деформационных 1440 см^{-1} колебаний в группе СН, появление плеча в области деформационных колебаний $\text{N}-\text{C}=\text{O} - 1277\text{ см}^{-1}$) присутствуют в спектрах продукта, полученного в результате взаимодействия ПВП и целлюлозы. Значительное увеличение интенсивности полосы в области 1658 см^{-1} и ее сдвиг в область длинных волн по сравнению с полосой 1682 см^{-1} валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в спектре ПВП является прямым указанием на водородное связывание кислородного атома карбонильной группы ПВП с гидроксильными группами целлюлозы. Воз-

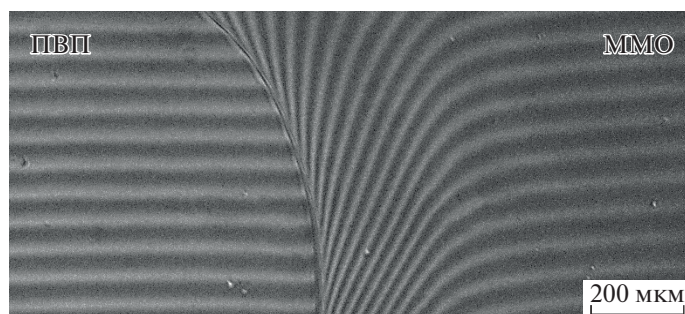


Рис. 2. Интерферограмма системы ПВП (пленка)–ММО при 120°C.

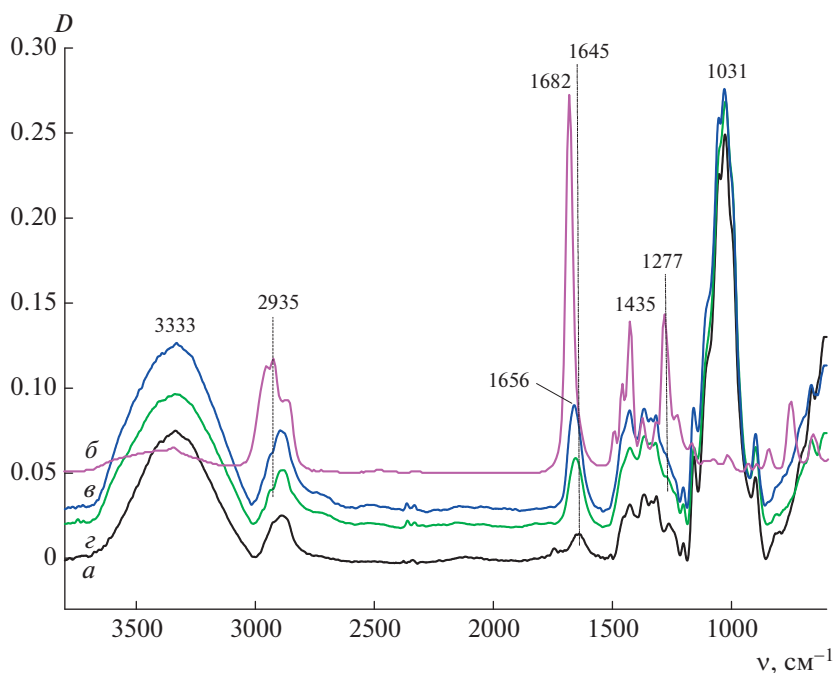


Рис. 3. ИК-фурье-спектры целлюлозы (а), ПВП (б) и композитов, приготовленных путем иммобилизации на целлюлозе ПВП-1 (г) и ПВП-2 (в).

растание интегральной интенсивности полосы 3333 см^{-1} от групп —ОН целлюлозы служит подтверждением существования в системе таких водородных связей.

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 [33, 34]. Известно лишь несколько композиций, содержащих целлюлозу, которые проявляют полную взаимную совместимость [4, 6, 35], в то же время общим правилом является формирование эмульсий. Можно предположить, что физико-химические особенности взаимодействия ММО с целлюлозой будут влиять на возможность реализа-

ции аналогичных композиций ММО–ПВП и целлюлоза–ПВП. Как уже было отмечено во Введении, наличие в макромолекулах компонентов комплементарных функциональных групп, несмотря на различия в жесткости двух типов макромолекул, – существенный фактор, определяющий их возможную совместимость [36].

*Фазовое поведение системы ПВП–целлюлоза
(по данным оптической микроскопии
и интерферометрии)*

Ранее был описан способ иммобилизации ПВП на целлюлозе с доказательством формирования водородных связей между комплементарными группами обоих полимеров. Такие композиции были подготовлены для формирования воло-

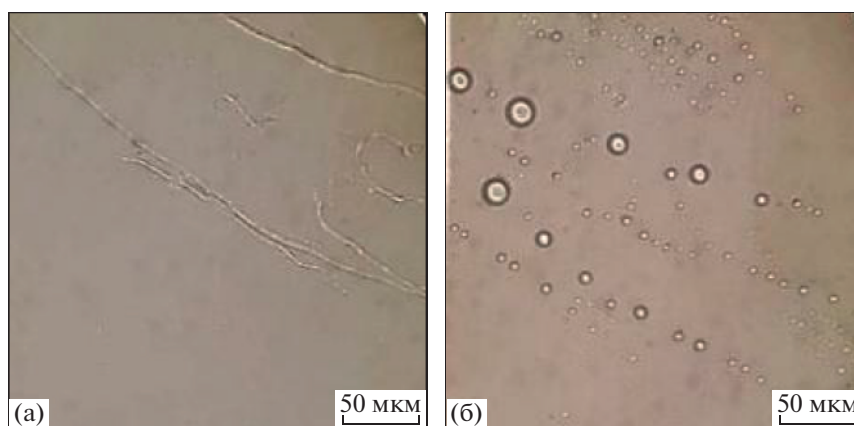


Рис. 4. Поведение эмульсий, образованных дисперсной фазой, состоящей из 5%-го раствора ПВП-1 и дисперсионной средой 16%-м раствором целлюлозы в МГ ММО при 120°C в момент смешения и сдвига (а), через 10 мин после сдвига (б).

кон. При этом открытыми остались вопросы как о растворимости композиций целлюлоза—ПВП в ММО, так и о взаимодействии ПВП с данным растворителем. Ответы на поставленные вопросы являются первоочередными для дальнейшего анализа морфологии и реологии не только иммобилизованных, но и смесевых систем.

Установлено, что несмотря на способность низкомолекулярного ПВП $((7-11) \times 10^3)$ ограниченно растворяться в ММО (до 8–10%) и его МГ (до 18–22%), системы с большим его содержанием не являются полностью гомогенными при температуре 100–120°C. Возрастание растворимости ПВП при переходе от ММО к МГ определяется достаточным содержанием воды для образования равновесного количества водородных связей, компенсирующих сильные диполь-дипольные взаимодействия в ММО.

Учитывая различие МГ ММО и ММО, содержащего 8.5–10.5% воды, в способности растворять целлюлозу, исследовано совместное поведение 5%-го раствора ПВП-1 с 12%-м раствором целлюлозы в МГ ММО при 100°C и с 16%-м раствором целлюлозы в ММО при 120°C. Выбор концентрации раствора ПВП был основан на визуальных наблюдениях взаимодействия растворов ПВП и целлюлозы в ММО. В отсутствие внешнего воздействия дисперсная фаза ПВП существует в виде сферических капель. Сдвиговое воздействие на систему, осуществленное путем перемещения покровного стекла, приводит к их вытягиванию и тенденции к образованию фибриллярных струй (рис. 4). Факторами, определяющими этот эффект, является различие в эффективной вязкости дисперсионной среды и дисперсной фазы, причем он более заметен для фазы низкомолекулярного ПВП, раствор которого маловязкий.

Вследствие гидродинамического сопротивления более вязкого раствора и низкого межфазного натяжения происходит распад струи на капли под действием лапласовых сил, незначительно различающиеся по размерам. По всей видимости, между каплями раствора ПВП и матрицей раствора целлюлозы наблюдается перераспределение воды из обеих фаз, приводящее к коалесценции крупных капель и их растеканию. Это особенно хорошо видно для случая капель 20%-го раствора ПВП-2 в 16%-м растворе целлюлозы (рис. 5).

Полученные результаты позволяют сделать вывод об отсутствии растворимости раствора ПВП в растворе целлюлозы и его стабильном существовании в виде дисперсной фазы в области исследуемых концентраций и температур. Приведенные на рис. 6 оптические изображения деформированных смесей двух растворов, содержащих разное количество ПВП-1, отражают характерную фибриллярную морфологию, формирующуюся в условиях получения волокон.

В отличие от рассматриваемых систем целлюлоза с иммобилизованным ПВП низкой и средней ММ образует гомогенные растворы в ММО. Это обусловлено прежде всего его изначально меньшим количеством, способным удерживаться на целлюлозе в процессе предварительной иммобилизации. На рис. 7 показаны интерферограммы, полученные в результате диффузионного взаимодействия 5%-го раствора ПВП-1 и 16%-го раствора целлюлозы. После контакта компонентов при температурах выше температуры плавления твердофазных растворов наблюдается их полное взаимное растворение, о чем свидетельствует исчезновение межфазной границы и непрерывный концентрационный фронт.

В случае 20%-го раствора ПВП-1 в течение первой минуты контакта с 12%-м раствором цел-

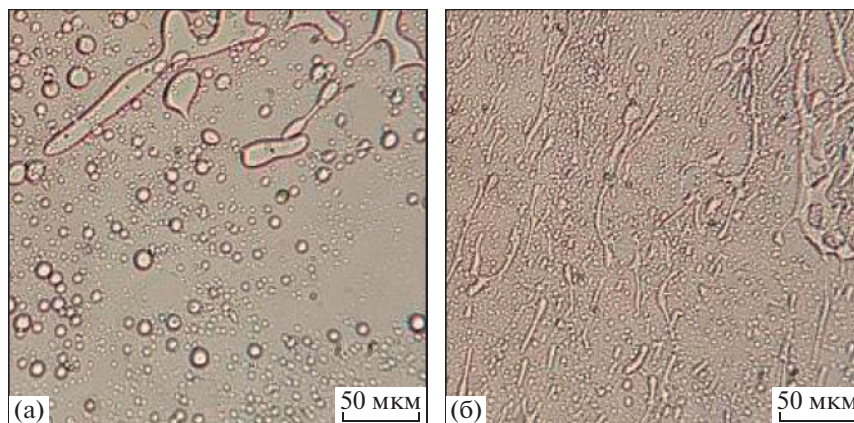


Рис. 5. Морфология капель 20%-го раствора ПВП-2 в 16%-м растворе целлюлозы при 120°C в состоянии покоя (а) и при сдвиге (б).

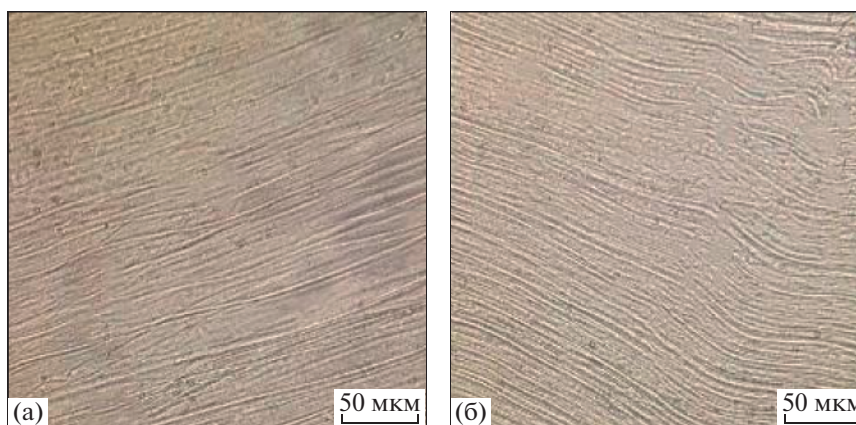


Рис. 6. Морфология деформированных смесей 10%-го раствора ПВП-1 в 16%-м растворе целлюлозы (а) и 20%-го раствора ПВП-1 в 16%-м растворе целлюлозы при 120°C.

люлозы (рис. 8а) концентрационный фронт был также непрерывным, а межфазная граница мало заметной. Однако со временем вследствие взаимодиффузии растворов и перераспределения, по всей видимости, общего для растворов растворителя МГ ММО, со стороны раствора ПВП вдоль межфазной границы происходит образование новой фазы, проявляющееся в виде череды микрокапель (рис. 8в).

Следует отметить, что диффузия растворителя происходит преимущественно из фазы раствора ПВП в фазу раствора целлюлозы, в результате чего в диффузионной зоне возрастает концентрация ПВП выше диапазона совместимости, и “избыточный” раствор выделяется в виде микрокапель.

Таким образом, можно заключить, что растворы ПВП и целлюлозы в МГ ММО полностью совместимы лишь при небольших концентрациях ПВП (до 5%). Увеличение содержания ПВП до

20% вызывает расслоение системы с образованием эмульсии с дисперсной фазой раствора ПВП.

В качестве подхода к моделированию формирования волокон и пленок из совместных растворов целлюлозы и ПВП в соответствии с рекоменда-

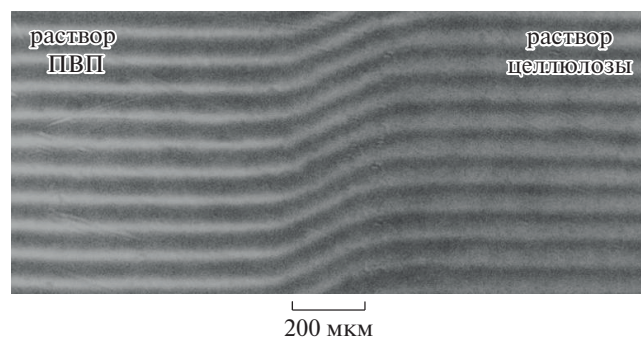


Рис. 7. Интерферограмма диффузионного взаимодействия 5%-го раствора ПВП в МГ ММО с 16%-м раствором целлюлозы в ММО при 110°C.

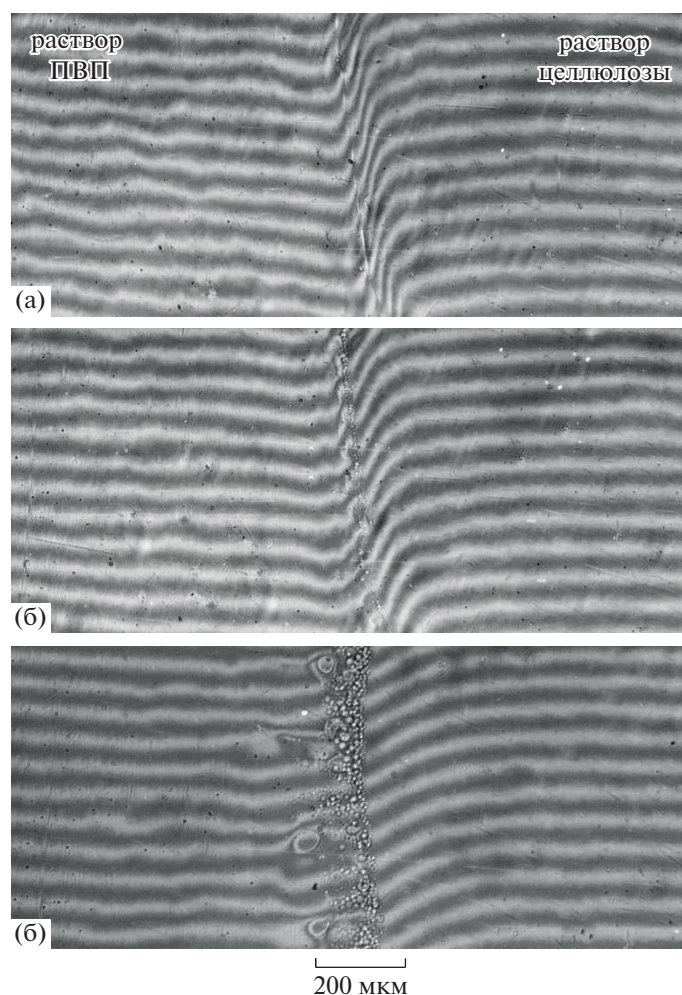


Рис. 8. Интерферограммы, отражающие диффузионное взаимодействие 20%-го раствора ПВП с 12%-м раствором целлюлозы при 115°C в течение 1.5 (а), 5 (б) и 30 мин после контакта (в).

циями [37] исследовано взаимодействие 14%-го раствора целлюлозы с иммобилизованным ПВП различной ММ и осадителя воды при 25 и 65°C. Адгезионный контакт тонкого слоя исследуемого раствора и относительно непродолжительное время эксперимента предотвращали кристаллизацию ММО и позволяли раствору оставаться оптически прозрачным для интерферометрических измерений.

При контакте этих растворов с водой в осаждаемой пленке образуются удлиненные микрополости (тяжи) (рис. 9). При повышении температуры до 65°C в объеме пленки появляется микросетчатая структура [38]. В обоих случаях контакта в диффузионной зоне проявляется выраженная фазовая граница. Предположительно иммобилизованный на целлюлозе ПВП в силу его гидрофильного характера не будет приводить к формированию плотного поверхностного слоя пленки.

В этой связи становится очевидным, что взаимодействие растворов целлюлозы в ММО, содер-

жащих дисперсную фазу раствора ПВП, с осадителем будет вызывать значительное изменение его содержания вблизи межфазной границы, а последующая диффузия осадителя будет способствовать растворимости ПВП и, следовательно, меньшему концентрационному градиенту на границе эмульсия—осадитель.

Реологическое поведение исследованных систем

Согласно работе [16], растворы целлюлозы в ММО, пригодные для формирования волокон, должны иметь при температуре 90–120°C вязкость порядка 10^3 – 10^4 Па с. При содержании целлюлозы более 18% такие растворы характеризуются высокой структурированностью, обусловленной сильной межцепным взаимодействием, которая проявляется в неньютоновском поведении, и менее интенсивным ростом компонентов комплексного модуля упругости с частотой по сравнению растворами гибкоцепных полимеров

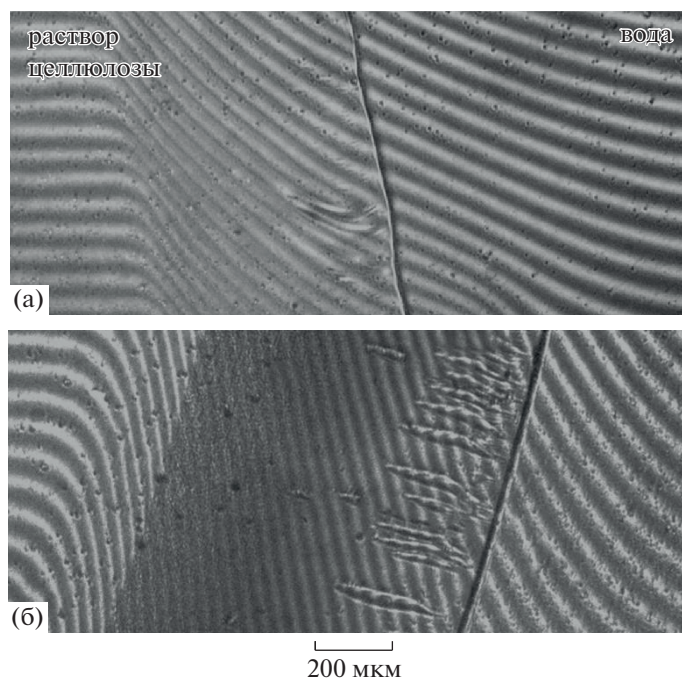


Рис. 9. Интерферограммы системы 14%-й раствор целлюлозы с ПВП-1 в ММО–вода после 2 мин контакта при 25 (а) и 65°C (б).

в области линейной вязкоупругости. Учитывая закономерности поведения жесткоцепных макромолекул в растворах и наличие водородных связей как полимера с растворителем, так и макромолекул друг с другом, установлено, что деформации, развивающиеся при течении растворов целлюлозы в ММО, определяются наличием структурных образований с неравномерной плотностью водородных связей. Введение в растворы целлюлозы иных полимеров способно изменять надмолекулярную структуру концентрированных растворов целлюлозы и снижать структурированность растворов. Так, уменьшение степени аномалии вязкости отмечено для 7%-го раствора целлюлозы в ММО при 85°C при добавлении альбумина, полиэтиленimina и ПВП [36].

Для выбора оптимальных условий получения композитных волокон на основе целлюлозы из растворов ММО изучены особенности реологического поведения систем целлюлоза – ПВП низкой и средней ММ. Введение его в количестве от 5 до 30 мас. % по отношению к целлюлозе приводит к образованию гетерофазных систем – эмульсий. Растворы ПВП в ММО при содержании 5–20% характеризуются относительно низкими значениями эффективной вязкости при напряжениях сдвига от 10^{-1} до 10 Па и лежат в интервале 10^{-2} – 10^{-1} Па с при 100–120°C.

Повышение содержания маловязкой дисперсной фазы в эмульсии закономерно должно приводить к уменьшению вязкости гетерофазной си-

стемы в целом. Очевидно, что эта способность будет различна в зависимости от ММ полимера дисперсной фазы и температуры, определяя таким образом морфологию системы.

Кривые течения 16% и 12%-х растворов целлюлозы в ММО, содержащих от 10 до 20% ПВП-1 представлены на рис. 10. В области рассматриваемых концентраций растворы целлюлозы являются дисперсионной средой, в то время как раствор ПВП частично совместим с раствором целлюлозы до 5%, а выше этой концентрации образует дисперсную фазу. В интервале напряжений сдвига 1 – 10^2 Па рассматриваемые системы проявляют неньютоновский характер течения, причем введение раствора ПВП уменьшает не только вязкость, но и ее аномалию. Повышение молекулярной массы ПВП ($(50$ – $60) \times 10^3$) несколько снижает эффект падения вязкости эмульсий с ростом напряжения по сравнению с раствором целлюлозы (рис. 11).

Частотные зависимости компонент комплексного модуля упругости представлены на рис. 12. В условиях малоамплитудной осцилляции не происходит столь существенной деформации капель дисперсной фазы, как при стационарном сдвиге, поэтому измеряемые характеристики практически не чувствуют присутствия дисперсной фазы, оставаясь в зоне линейной вязкоупругости, т.е. отвечают зависимостям $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$. Точка кроссовера лежит при частоте ~ 10 с $^{-1}$ и ей соответствует значение модулей $\sim 6 \times 10^3$ Па. При пре-

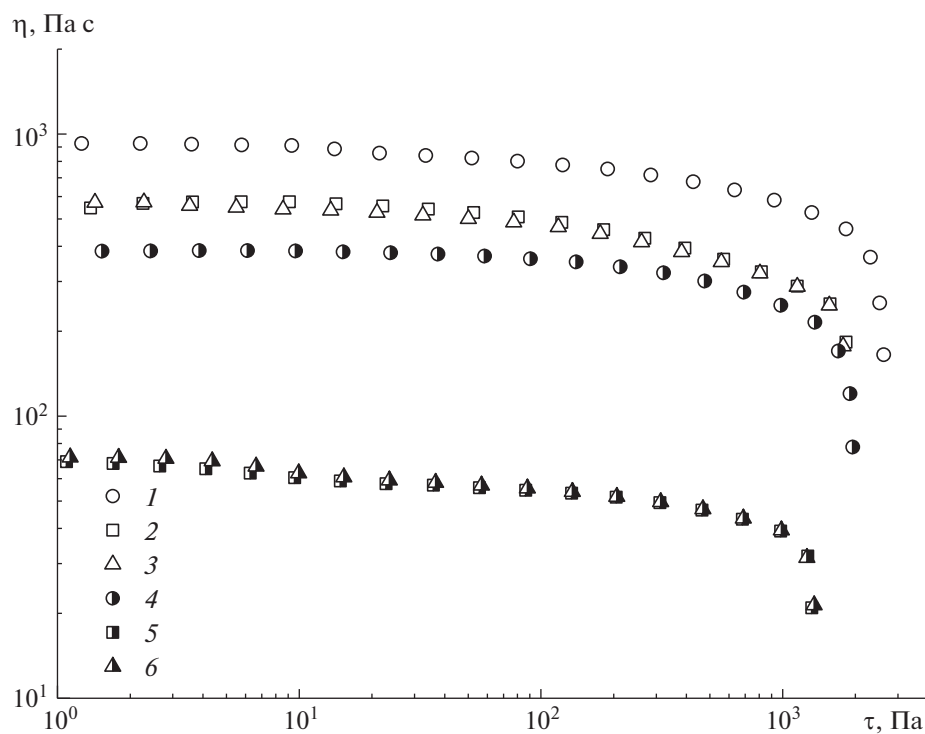


Рис. 10. Кривые течения 16%-го раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2) и 20% ПВП-1 (3) в ММО при 120°C, а также 12%-го раствора целлюлозы (4) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10% (5) и 20% ПВП-1 (6) в ММО при 100°C.

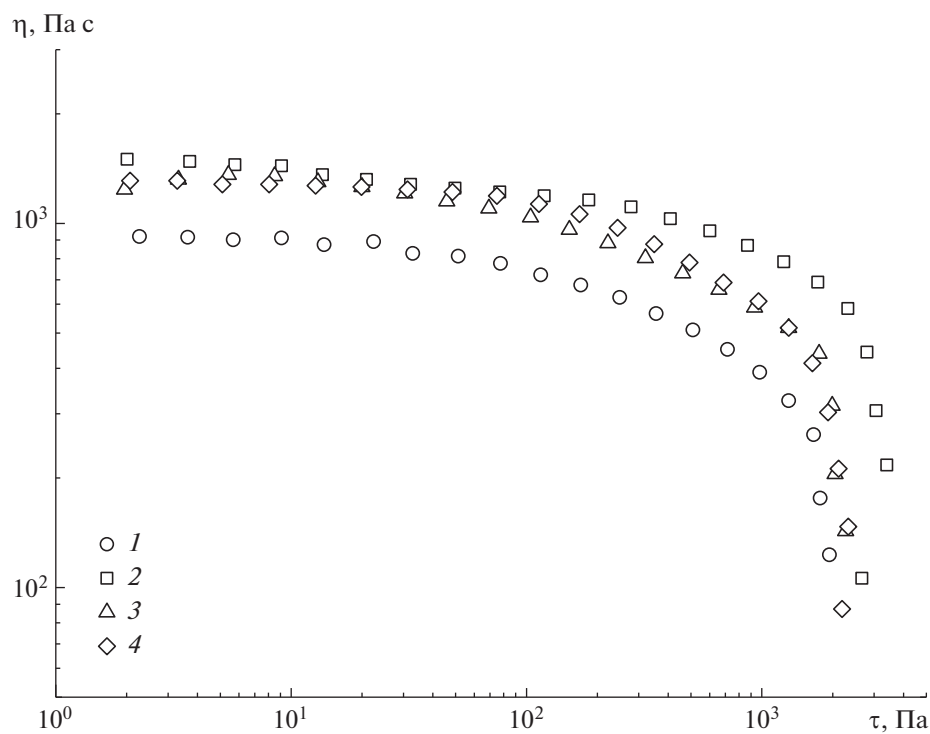


Рис. 11. Кривые течения 16%-го раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2), 20 (3) и 30% ПВП-2 (4) в ММО при 120°C.

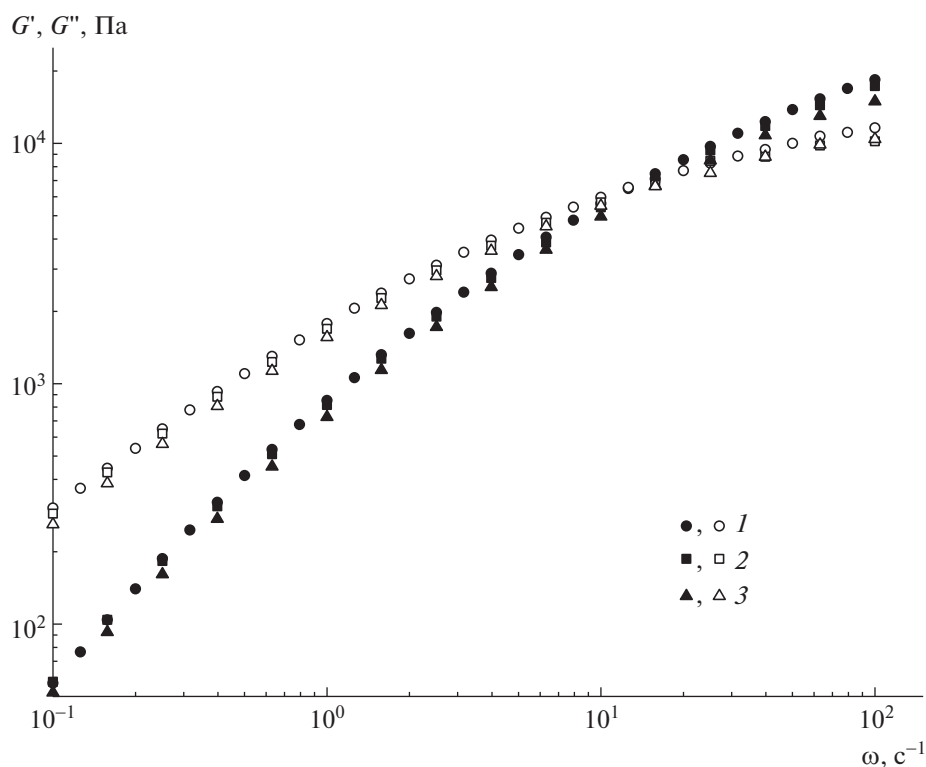


Рис. 12. Частотные зависимости модулей упругости (светлые точки) и потерь (темные) для 16%-го раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2) и 20% ПВП-1 (3) в ММО при 100°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па.

вышении данной частоты упругая реакция композиции становится преобладающей. В принципе, комплекс реологических свойств указывает на возможность успешного формирования волокон из исследованных эмульсий.

Системы, содержащие ПВП-2 средней ММ (рис. 13) характеризуются большей упругостью в области низких частот, по-видимому, вследствие большей 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 порядка 10 с^{-1} .

Таким образом, 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 ПВП, отмеченное ранее и зависящее от молекулярной массы последнего, практически не прояв-

ляется на уровне реологического поведения смешанных систем, учитывая характер взаимодействия целлюлозы с растворителем, но имеет решающее значение в образовании границы раздела фаз исследуемых систем и их устойчивости в процессе формирования волокон.

Получение композитных волокон

Известно, что структурная организация гидратцеллюлозных волокон, получаемых из растворов ММО определяется конкурентными процессами ориентации, коагуляции и образования упорядоченной фазы [39, 40]. При получении 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 реализации микрофибриллярной морфологии композитного волокна предпочтительны для достижения хороших механических характеристик волокна [41].

Композитные волокна целлюлозы и ПВП получены в условиях сухо-мокрого формирования из 12% и 16%-х растворов целлюлозы в МГ ММО и

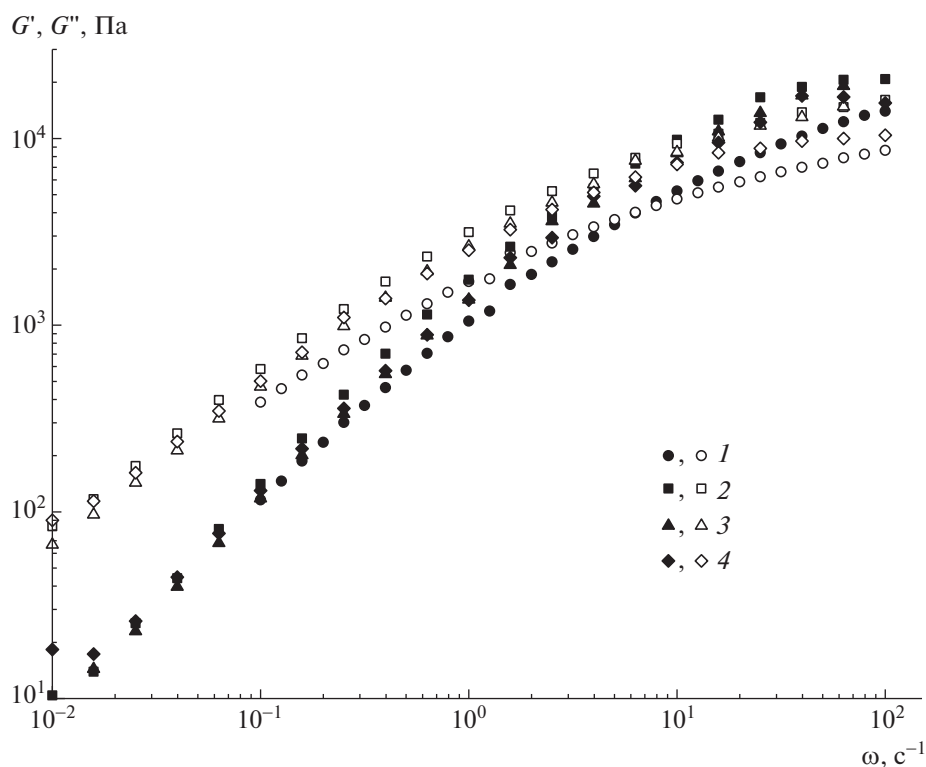


Рис. 13. Частотные зависимости модулей упругости (светлые точки) и потерь (темные) для 16%-го раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2), 20 (3) и 30% ПВП-2 (4) в ММО при 120°C и амплитуде напряжении сдвига 10 Па.

ММО, содержащих 5 до 20% дисперсной фазы ПВП, а также из 16%-х растворов целлюлозы в ММО с предварительно иммобилизованным ПВП различной молекулярной массы. Как показано на рис. 5, сдвиговое деформирование эмульсий ПВП в растворе целлюлозы в процессе получения волокна приводит к фибриллярной морфологии.

Поскольку ПВП является водорастворимым полимером, использование воды в качестве осадителя должно способствовать уменьшению его содержания в композитном волокне, о чем можно судить по количеству азота. Наши контрольные эксперименты показали, что остаточное содержание азота в целлюлозном волокне после нескольких стадий промывки водой и приходящегося на ММО не превышает 0.02%. Отсюда следует, что количество азота в волокне, превышающее приведенный показатель, относится к ПВП.

Результаты элементного анализа волокон после их формования и дополнительной промывки дистиллированной водой, приведенные ниже, показывают, что с увеличением содержания ПВП в прядильном растворе и свежесформованном

волокне дополнительные промывки интенсивнее снижают его количество в готовом волокне.

Целлюлоза–ПВП	95 : 5	90 : 10	85 : 15	80 : 20
Содержание азота, %	0.55/	0.75/	0.90/	1.05/
(найдено (±0.05)/	0.60	1.10	1.60	2.20
вычислено)				

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

$$\%N = 14 \times m_{\text{ПВП}} / 111 \times m_{\text{Ц+ПВП}} \times (100 - \% \text{вода}),$$

где $m_{\text{ПВП}}$ – масса ПВП в смеси, $m_{\text{Ц+ПВП}}$ – масса смеси целлюлоза–ПВП, $(100 - \% \text{вода})$ – учет влажности, 14 – атомная масса азота (г/моль), 111 – молекулярная масса звена ПВП (г/моль).

Таким образом, исследуемые волокна содержали от 5 до 10% ПВП (с учетом оценочного содержания влаги порядка 8%), что ниже, чем было в прядильном растворе, и подтверждает существенную иммобилизацию ПВП на целлюлозе в результате образования водородных связей. Использование процедуры предварительной иммобилизации ПВП в водной среде приводит к повышению его содержания в волокне от 5.5 до 6.5%.

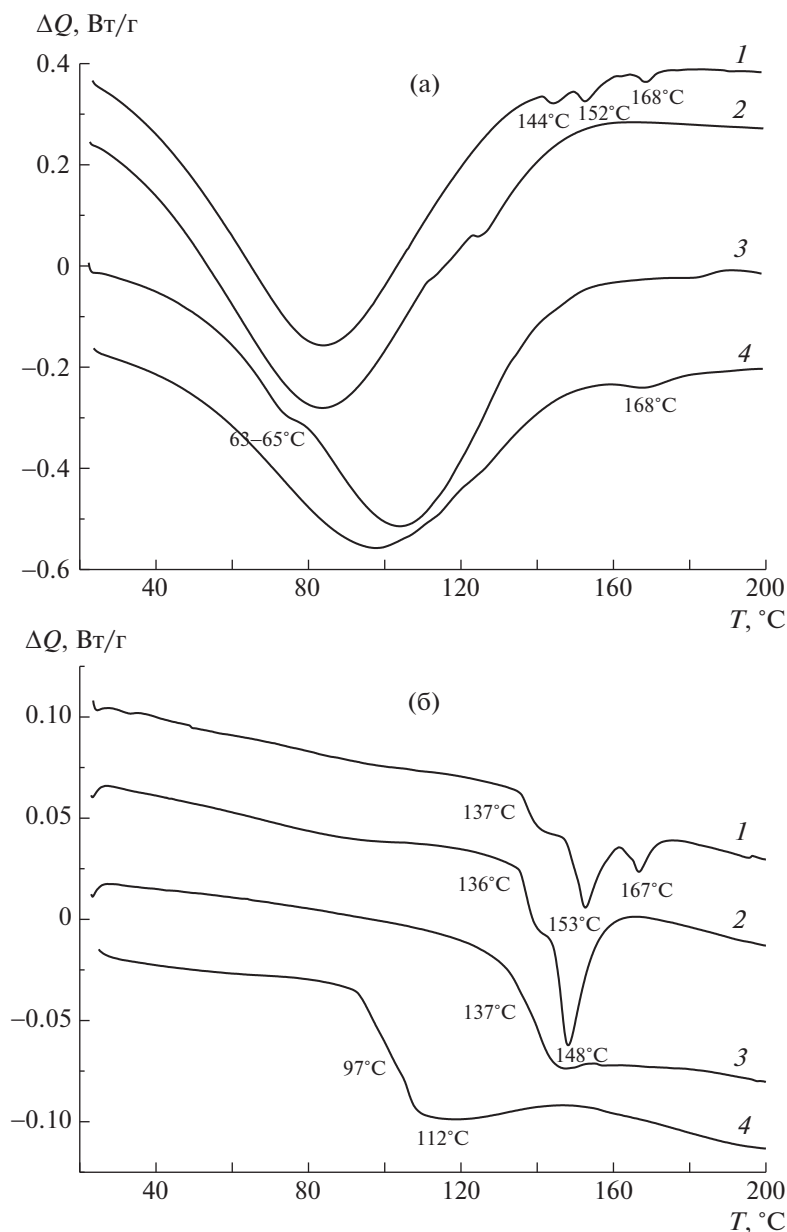


Рис. 14. ДСК-термограмма первого (а) и второго нагревания (б) композитного волокна целлюлоза–ПВП (1), целлюлоза–иммобилизованный ПВП (2), ПВП (3) и гидратцеллюлозного волокна (4). Для наглядности кривые смещены относительно друг друга.

Термическое поведение волокон

На ДСК-термограммах для двух циклов нагревания, приведенных на рис. 14, представлено термическое поведение исследованных композитных волокон, полученных из 16%-го раствора целлюлозы в ММО с 20% ПВП-1 и раствора целлюлозы той же концентрации, содержащей иммобилизованный ПВП (той же ММ), и, в качестве сравнения, гидратцеллюлозного волокна, полученного из ММО, а также порошкообразного ПВП. Исходные образцы характеризуются содержанием влаги в пределах 5–8%, которое реа-

гирует изменением энтальпии системы в процессе испарения воды при первом цикле нагревания. Для композитного волокна (рис. 14а, кривая 1), полученного из 16%-го раствора целлюлозы в ММО с 20% ПВП-1, следует отметить появление нескольких последовательных эндотермических пиков при 144, 152 и 168°C, по-видимому, обусловленных постепенным включением водородного связывания между полимерами. В случае композитного волокна с иммобилизованным ПВП (рис. 14а, кривая 2) эти эффекты не наблюдаются. Излом на термограмме ПВП (рис. 14а,

Таблица 1. Механические свойства композитных волокон (концентрация раствора 16%)

Волокно	Соотношение компонентов	Диаметр, мкм	E , ГПа	σ_{max} , МПа	ϵ_{max} , %
Целлюлоза	—	17 ± 2	38 ± 7	590 ± 70	10 ± 2
Целлюлоза–ПВП	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–ПВП-1 (имм)		15 ± 3	28 ± 5	540 ± 80
Целлюлоза–ПВП-2 (имм)	—	14 ± 3	27 ± 5	570 ± 80	6 ± 2

кривая 3) связан с проявлением температуры стеклования, сниженной до 62°C за счет пластифицирующего действия воды. Согласно результатам второго нагревания (рис. 14б, кривая 3), исходный ПВП характеризуется температурой стеклования $136\text{--}137^\circ\text{C}$. Приведённая в работе [42] температура стеклования ПВП (Kollidon 17 PF) с аналогичными характеристиками ММР ($M_w = (7\text{--}11) \times 10^3$) составляет 140°C .

Термограммы второго нагревания композитных волокон (рис. 14б, кривые 1 и 2) обнаруживают температуры стеклования 137 и 136°C и заметные эндоэффекты при 153 , 167 и 148°C . Подчеркнем, что характерное для гидратцеллюлозного волокна изменение теплоемкости при 97°C (рис. 14б, кривая 4), отвечающее релаксационному переходу второго рода α_2 и связанное с подвижностью сегментов аморфных кластеров средней упаковки целлюлозы [43], практически отсутствует в композитных волокнах (рис. 14б, кривые 1 и 2). Можно предположить, что присутствие ПВП и образование им дополнительных водородных связей затрудняет подвижность сегментов аморфной фазы, ответственных за этот переход. На эффективное межмолекулярное взаимодействие сегментов целлюлозы и ПВП композитного волокна по сравнению с гидратцеллюлозным может указывать изменение температуры стеклования [31].

Проявляющиеся в результате первого нагревания и хорошо воспроизводимые в результате второго нагревания эндотермические эффекты при 153 и 167°C (рис. 14, кривые 1), и 148°C (рис. 14б, кривая 2), отмеченные ранее для композитных волокон, можно соотнести с изменением межмолекулярного взаимодействия после связывания воды ПВП.

Предпочтительное образование термодинамически выгодных межфазных доменов с участием ПВП в композитном волокне подтверждает также эндотермический эффект для гидратцеллюлозного волокна в результате второго нагревания (рис. 14б, кривая 4) с температурой 112°C .

Известно, что для целлюлозного волокна, как в целом и для целлюлозы дальнейший переход к области выше 200°C характеризуется изменением эндо-эффекта на экзо-эффект и определяется началом термической деструкции и дегидратации макромолекул в аморфных участках [44, 45].

Таким образом, присутствие ПВП в гидратцеллюлозном волокне отражается на общем характере термического поведения волокна в рассматриваемой области температур и определяется как характером взаимодействия аморфных фаз компонентов, так и возможным перераспределением водородных связей в области межфазной границы.

Механические свойства волокон

Механические свойства полученных композитных волокон приведены в табл. 1. Гидратцеллюлозные волокна, получаемые при формовании из растворов в ММО, имеют высокую ориентацию, определяющую высокие значения модуля Юнга, прочности и относительно небольшие удлинения при разрыве. Результаты механического испытания образцов гидратцеллюлозных волокон, использованных для сравнения в данной работе, соответствуют опубликованным ранее экспериментальным данным [39, 46].

Композитные волокна, полученные из растворов целлюлозы в ММО, содержащих $5\text{--}20\%$ ПВП в виде дисперсной фазы, характеризуются сопоставимыми в пределах погрешности обработки результатов экспериментальных данных значениями прочности и удлинения при разрыве и близкими к гидратцеллюлозному волокну.

Возможность предварительной иммобилизации ПВП на целлюлозе позволяет получить композитные волокна с механическими характеристиками, в целом сопоставимыми для волокон, содержащих неиммобилизованный ПВП при том же его содержании. Увеличение молекулярной массы иммобилизованного ПВП приводит к некоторому уменьшению относительного удлинения при разрыве.

Полученные результаты позволяют считать, что присутствие ПВП 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 композитных волокон в значительной мере определяются способностью одного из компонентов (ПВП) в условиях формирования гетерофазных растворов формировать фибриллярные структуры в целлюлозной фазе, сохраняя монолитность, что указывает на взаимодействие полярных групп полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами оптической микроскопии и микроинтерферометрии исследованы морфология и особенности межмолекулярного взаимодействия растворов ПВП и целлюлозы в ММО, совместимых только до содержания ПВП по отношению к целлюлозе менее 5%. В области концентраций ПВП 5–30% и температуре 100–120°C исследуемые системы являются гетерофазными, т.е. формируют эмульсии. Реологическое поведение систем в целом соответствует поведению эмульсий, содержащих деформируемую дисперсную фазу. Указанное содержание ПВП при температуре 100–120°C незначительно влияет на характер зависимостей эффективной вязкости от напряжения сдвига и компонентов комплексного модуля упругости от частоты. С повышением молекулярной массы ПВП увеличивается размер капель дисперсной фазы и упрочняется межфазная граница, что влияет на последующий переход дисперсной фазы в устойчивую фибриллярную фазу в условиях сдвигового воздействия.

Впервые реализована возможность получения композитных волокон целлюлозы, содержащих гидрофильный водорастворимый ПВП, из раствора ММО методом сухо-мокрого формования. Установлено, что с использованием растворов с высоким содержанием дисперсной фазы в виде раствора ПВП возможно образование волокон с механическими характеристиками, не уступающими таковым для гидратцеллюлозных волокон.

Предварительная иммобилизация ПВП на целлюлозе позволяет получить гомогенные растворы в ММО для последующего формования композитных волокон с малым содержанием ПВП. Учитывая широкое использование ПВП и сополимеров на его основе в медицине и технике, разработанный метод получения композитных гидрофильных волокон открывает дополнительные возможности для создания перспективных материалов, совместимых с биологическими тка-

нями, доставки лекарственных средств и получения мембран.

Авторы выражают благодарность М.И. Виноградову, Г.Н. Бондаренко и Е.Б. Крутько за помощь в проведении реологических и спектроскопических исследований, а также выполнение элементного анализа волокон.

Использовано оборудование Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30108) и Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogovina S.Z., Vikhoreva G.A. // *Glycoconjug. J.* 2006. V. 23. P. 611.
2. Sionkowska A. // *Progr. Polym. Sci.* 2011. V. 36. P. 1254.
3. Douglass E.F., Avci H., Boy R., Rojas O.J., Kotek R. // *Polym. Rev.* 2018. V. 158. P. 102.
4. Nishio Y., Roy S.K., Manley R.S.J. // *Polymer.* 1987. V. 28. № 8. P. 1385.
5. He C., Pang F., Wang Q. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. № 14. P. 3105.
6. Nishio Y., Manley R.S.J. // *Macromolecules.* 1988. V. 21. № 5. P. 1270.
7. Nishio Y., Manley R.S.J. // *Polym. Eng. Sci.* 1990. V. 30. № 2. P. 71.
8. Marsano E., Canetti M., Conio G., Corsini P., Freddi G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. P. 2187.
9. Wu Y.B., Yu S.H., Mi F.L., Wu C.W., Shyu S.-S., Peng C.K., Chao A.C. // *Carbohydr. Polym.* 2004. V. 57. P. 435.
10. Yang G., Zhang L., Liu Y. // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 177. P. 153.
11. Yang G., Zhang L., Cao X., Liu Y. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 210. P. 79.
12. Budtova T., Navard P. // *Cellulose.* 2016. V. 23. P. 5.
13. Johnson D.L. Pat. 3,447,956 USA. 1969.
14. Lenz J., Schurz J., Wrentschur E. // *J. Appl. Polym. Sci.* V. 1988. № 35. P. 1987.
15. Coulsey A., Smith S.B. // *Int. Man-Made Fiber Conference. Austria, 1995.*
16. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // *Научные основы химической технологии углеводов. М.: ЛКИ, 2008. С. 223.*
17. Meister F., Vorbach D., Michels C., Maron R., Berghof K., Taeger E. // *Lenzinger Ber.* 1998. V. 78. P. 59.
18. Marsano E., Corsini P., Canetti M., Freddi G. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2008. V. 43. P. 106.
19. Голова Л.К. Пат. 1645308 Россия. 1992.
20. Golova L.K. // *Fibre Chem.* 1996. V. 28. № 1. P. 5.
21. Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kulichikhin V.G. // *Polymer Science A.* 2010. V. 52. № 11. P. 1209.

22. *Golova L., Makarov I., Kuznetsova L., Plotnikova E., Kulichikhin V.* // Cellulose – Fundamental Aspects, InTech – Open Access Publ. 2013. P. 303.
23. *Teodorescu M, Bercea M.* // Polymer-Plastics Techn. Eng. 2015. V. 54. P. 923.
24. *Buehler V.* Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
25. *Going R. J., Sameoto D. E., Ayranci C.* // J. Eng. Fibers Fabrics. 2015. V. 10. № 3. P. 155.
26. *Voronova M., Rubleva N., Kochkina N., Afineevskii A., Zakharov A., Surov O.* // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 12. P. 1011.
27. *Hatch K.M., Hlavatá J., Paulett K., Liavitskaya T., Vyazovkin S., Stanishevsky A.V.* // Int. J. Polym. Sci. 2019. Art. 7103936.
28. *Huang S., Zhou L., Li M.-C., Wu Q., Kojima Y., Zhou D.* // Materials. 2016. V. 9. № 7. P. 523.
29. *Hasan A., Waibhaw G., Tiwari S., Dharmalingam K., Shukla I., Pandey L.M.* // J. Biomed. Mat. Res. A. 2017. V. 105. № 90. P. 2391.
30. *Paillet M., Cavaille J.Y., Desbrieres J., Dupeyre D., Peguy A.* // Coll. Polym. Sci. 1993. V. 271. P. 311.
31. *Masson J.-F., Manley R.S.J.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 6670.
32. *Makarova V.V., Kulichikhin V.G.* // Interferometry-Research and Application in Science and Technology. London: InTech – Open Access Publ., 2012. P. 395.
33. *Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M. T.* Polymer-Polymer Miscibility. New York: Acad. Press, 1979.
34. *Manson J., Sperling L.* Polymer Blends and Composites. New York: Acad. Press, 1976.
35. *Jolan A.H., Prudhomme R.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 2. № 9. P. 2533.
36. *Сашина Е.С., Новоселов Н.П.* // Научные основы химической технологии углеводов. М.: ЛКИ, 2008. С. 111.
37. *Kulichikhin V., Makarov I., Mironova M., Golova L., Vinogradov M., Shandryuk G., Levin I., Arkharova N.* // Materials. 2020. V. 13. № 16. P. 3495.
38. *Makarova V.V., Antonov S.V., Brantseva T.V., Kulichikhin V.G., Anokhina T.S.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 732.
39. *Fink H.-P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J.* // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1473.
40. *Голова Л.К.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 1. С. 49.
41. Polymer Blends: Processing, Morphology, and Properties / Ed. by *E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski.* New York: Springer-Verlag, 2011.
42. *Gupta S.S., Meena A., Parikh T., Serajuddin A.* // J. Excipients Food Chem. 2014. V. 5. № 1. P. 32.
43. *Ioelovich M.* // Athens J. Sci. 2016. V. 3. № 4. P. 309.
44. *Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C.* // Fuel. 2007. V. 86. P. 1781.
45. *Szczesniak L., Rachocki A., Tritt-Goc J.* // Cellulose. 2008. V. 15. P. 445.
46. *Kong K., Eichhorn S.J.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 6380.